

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 SEPTEMBRE 1945.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE CAULLERY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Décomposition des opérateurs unitaires ou isométriques en produit de symétries.* Note (1) de M. GASTON JULIA.

Soit U un opérateur isométrique quelconque de l'espace hilbertien \mathcal{H} ($U^*U = 1$). On va le décomposer en un *produit, généralement infini, de symétries* et d'un facteur unitaire très simple. La décomposition sera valable, en particulier, pour tous les U unitaires ($U^*U = 1$, $UU^* = 1$). Les e_n sont une base orthonormale de \mathcal{H} .

1. Soit $U_1 = Ue_1$ le transformé de e_1 par U . $(U_1, e_1) = \rho_1 e^{-i\theta_1}$, en général non réel, montre que $(U_1, e_1) = (e_1, U_1)$ n'étant pas réalisé en général, il n'existe pas de symétrie transformant e_1 en U_1 . Mais il en existe une infinité (2) transformant e_1 en $U_1 e^{-i\theta_1}$, car $(U_1 e^{-i\theta_1}, e_1) = (e_1, U_1 e^{-i\theta_1})$; la plus simple, S_1 , est la symétrie par rapport à la variété $[\sigma_1] = [e_1 + U_1 e^{-i\theta_1}]$. Alors $S_1 e_1 = e^{-i\theta_1} \cdot Ue_1$, et $S_1 Ue_1 = e^{i\theta_1} \cdot e_1$. Donc $S_1 U$ conserve la variété $[e_1]$, et comme $S_1 U$ est isométrique, donc conserve les angles, $S_1 U$ conserve aussi la variété $[e_2, e_3, \dots]$. Chacune de ces variétés conservées réduit $S_1 U$, et dans chacune d'elles $S_1 U$ est isométrique. Lorsque $(U_1, e_1) = 0$ ou réel, l'introduction de θ_1 est inutile, on peut prendre pour S_1 la symétrie par rapport à $[e_1 + U_1]$.

2. Dans $V_2 = [e_2, e_3, \dots]$, l'opérateur $S_1 U$ est isométrique; donc, par le raisonnement du n° 1, il détermine dans V_2 une symétrie S'_2 par rapport à $[\sigma_2] = [e_2 + S_1 Ue_2 \cdot e^{-i\theta_2}]$, telle que $S'_2 S_1 U$ soit isométrique dans V_2 , conserve $[e_2]$, donc conserve $[e_3, e_4, \dots]$. S'_2 détermine dans \mathcal{H} une symétrie unique S_2 , par rapport à $[e_1, \sigma_2]$, coïncidant avec S'_2 dans V_2 , conservant e_1 , en sorte que $S_2 S_1 U = S_2$ conserve $[e_1]$ et $[e_2]$ (il transforme e_1 et e_2 respectivement en $e_1 \cdot e^{i\theta_1}$ et $e_2 \cdot e^{i\theta_2}$), enfin conserve $V_3 = [e_3, e_4, \dots]$, dans lequel $S_2 S_1 U$ est isométrique.

3. Le raisonnement se poursuit indéfiniment. $S_2 S_1 U = S_2$ conserve $V_3 = [e_3, e_4, \dots]$, ainsi que $[e_1]$ et $[e_2]$. Il détermine donc une symétrie S_3 de \mathcal{H} ,

(1) Séance du 6 août 1945.

(2) Voir G. JULIA, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 81.

conservant e_1 et e_2 , telle que $S_3 = S_3 S_2 S_1 U$, isométrique dans V_3 , y conserve $[e_3]$ (transformant e_3 en $e_3 \cdot e^{i\theta_3}$), et conserve $V_4 = [e_4, e_5, \dots]$. S_3 est une symétrie par rapport à la variété $[e_1, e_2, \sigma_3]$, σ_3 de V_3 étant égal à $e_3 + S_2 e_3 \cdot e^{-i\theta_3}$.

D'une façon générale, l'opérateur $S_n = S_n S_{n-1} \dots S_1 U$ conservera $[e_k]$ pour $k = 1, 2, \dots, n$, ainsi que $V_{n+1} = [e_{n+1}, e_{n+2}, \dots]$. Dans chacune de ces variétés l'opérateur envisagé est isométrique; il transforme e_k en $e_k \cdot e^{i\theta_k}$, pour $k = 1, 2, \dots, n$. On va chercher la limite de S_n pour $n = \infty$.

4. Considérons l'opérateur unitaire Ω , tel que, pour tout $X = \sum e_k x_k$ de \mathcal{H} , on ait $\Omega X = \sum e_k \cdot e^{i\theta_k} \cdot x_k$. Évidemment $\Omega e_k = e_k \cdot e^{i\theta_k}$ pour tout k .

a. Pour $X = e_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$), $S_n e_k = \Omega e_k$. Donc l'opérateur $S_n - \Omega$ s'annule pour e_1, e_2, \dots, e_n .

b. L'opérateur $S_n - \Omega$ conserve la variété $V_{n+1} = [e_{n+1}, \dots]$ et, dans cette variété, l'opérateur considéré, différence de deux opérateurs isométriques, est borné, sa borne étant ≤ 2 .

c. En posant $X'_n = \sum_{k=n+1}^{\infty} e_k \cdot x_k$, on aura $(S_n - \Omega)X = (S_n - \Omega)X'_n$; donc $\|(S_n - \Omega)X\|^2 \leq 4 \|X'_n\|^2 = 4 \sum_{k=n+1}^{\infty} |x_k|^2 \leq \varepsilon$, dès que, X étant fixé (arbitraire dans \mathcal{H}), on aura $n \geq N(\varepsilon, X)$.

d. Cela montre que $S_n X$ converge fortement vers ΩX , pour tout X de \mathcal{H} . Donc $S_n = S_n S_{n-1} \dots S_1 U = \Omega + \varepsilon_n$, où ε_n est un opérateur borné de \mathcal{H} convergeant fortement vers zéro. Il en résulte $U = S_1 S_2 \dots S_n \Omega + S_1 \dots S_n \varepsilon_n$. Le produit $S_1 S_2 \dots S_n$ étant isométrique, $S_1 S_2 \dots S_n \varepsilon_n X$ converge fortement vers zéro quel que soit X fixe. Donc $UX = \lim_{n=\infty} S_1 S_2 \dots S_n \Omega X$, c'est-à-dire

$U = \left(\prod_1^{\infty} S_k \right) \cdot \Omega$, le produit infini $\prod S_k$ étant fortement convergeant. Cette expression fournit la décomposition annoncée en produit de symétries S_k et du facteur unitaire Ω .

5. Supposons que U ait une matrice réelle. $U e_1 = \sum_{k=1}^{\infty} u_{k1} e_k$. ($U e_1, e_1$) est réel, donc $\theta_1 = 0$. S_1 est une symétrie par rapport à $[\sigma_1] = [e_1 + U_1]$, avec $\sigma_1 = e_1 + \sum_{k=1}^{\infty} u_{k1} e_k$, donc le vecteur unité sera

$$\varepsilon_1 = (2 + 2u_{11})^{-\frac{1}{2}} \left[(1 + u_{11})e_1 + \sum_2^{\infty} u_{k1} e_k \right].$$

$S_1 e_1 = U_1$. On obtient $S_1 e_k$ ($k \geq 2$), en décomposant $e_k = (\varepsilon_1, e_k) \varepsilon_1 + e'_k$, d'où

$$S_1 e_k = (\varepsilon_1, e_k) \varepsilon_1 - e'_k = 2(\varepsilon_1, e_k) \varepsilon_1 - e_k.$$

Un calcul simple donne

$$(\varepsilon_1, e_k) = (2 + 2u_{11})^{-\frac{1}{2}} u_{k1} \quad \text{et} \quad S_1 e_k = 2\varepsilon_1 (2 + 2u_{11})^{-\frac{1}{2}} \cdot u_{k1} - e_k.$$

$S_1 e_k$ est une série linéaire fortement convergente en $e_k (k=1, 2, \dots, \infty)$, dont les coefficients sont réels. La matrice de S_1 est donc réelle. Il en est de même de celle de $S_1 U$. La matrice de l'opérateur induit dans V_2 par $S_1 U$ étant réelle, il en sera de même de la matrice de S_2 et par suite de $S_2 S_1 U, \dots$

En répétant ce raisonnement on verra que tous les θ_k sont ici nuls, toutes les matrices S_n sont réelles, le facteur Ω se réduit à l'opérateur 1. Par suite, tout opérateur isométrique U à matrice réelle s'écrit $U = S_1 S_2 \dots S_n \dots$, le produit étant fortement convergent et les symétries S_n , parfaitement déterminées par U , étant à matrice réelle. On verrait aisément que

$$U^* = \dots S_n \dots S_2 S_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} (S_n \dots S_2 S_1).$$

6. Dans un espace unitaire à n dimensions, tout opérateur isométrique U est unitaire, car il conserve le nombre de dimensions; les raisonnements précédents sont valables et conduisent à la décomposition de tout opérateur unitaire en produit de n symétries [relatives à des variétés à 1, 2, ..., n dimensions, la dernière étant l'identité], et d'un facteur Ω transformant e_k en $e_k \cdot e^{i\theta_k} (k=1, 2, \dots, n)$. Lorsque U a une matrice réelle, les symétries composantes ont des matrices réelles, le facteur Ω est l'unité, et le théorème fournit un théorème connu de géométrie unitaire.

GÉNÉTIQUE. — *Altérations du développement et de la maturation du Zea Mays var. polysperma par l'action de la colchicine.* Note (1) de M. LOUIS BLARINGHEM et M^{lle} GENEVIÈVE CHEVALIER.

La forme aberrante *Zea Mays var. polysperma* est suivie depuis la découverte, en 1906, de caryopses à 2 et 3 embryons sur un épi à torsion irrégulière accompagnée d'avortements. En 1911 un descendant a fourni 9 caryopses à deux embryons et montra des aberrations, sutures d'épillets, multiplication des étamines avec anthères bifurquées, en bref tous les caractères des fascies; dès lors la sélection des individus les plus déformés a permis d'obtenir la variété instable *Zea Mays polysperma*, suivie depuis 1912, où elle fournit 48 plantes à grains doubles et 17 à grains simples. Pour éviter la dégénérescence, fatale en isolement, de cette forme nouvelle de Maïs, elle a été pollinisée avec une variété, de même origine tératologique, le *Maïs acajou*, et a donné en 1918 et 1919 une moyenne de 50 % d'épis à grains doubles, ceux-ci dans les proportions de 5 à 95 %. Depuis 1920, soit au cours de 25 générations, la culture de cette lignée

(1) Séance du 6 août 1945.

est poursuivie tant à la Station Berthelot à Bellevue (Seine-et-Oise) qu'à l'Arboretum Gaston Allard à Angers (Maine-et-Loire), en évitant l'excès de grains doubles et en renouvelant périodiquement la vigueur de la lignée par la pollinisation avec le *Maïs acajou*; il en résulte une variété de grand rapport dépassant 150 pour 1, à maturation parfaite sous le climat de Paris et fournissant des grains farineux de taille moyenne (2000 graines pèsent 1^{kg}). Au cours de cette culture, très surveillée et isolée, portant sur plus de 10 000 plantes, aucune des altérations dont il va être question n'a été observée ⁽²⁾.

L'hiver dernier, au Laboratoire de Botanique de l'École Normale, M^{lle} Chevalier soumit une série de graines de plantes annuelles à l'action de la colchicine. Pour le *Maïs polysperma* récolté à la Station Berthelot en septembre 1944, elle adopta, après plusieurs essais, la solution de 2 et de 2,5 de colchicine ‰ d'eau distillée et trempe prolongée durant trois jours. Mises ensuite à l'étuve à la température de 20° C., les graines germent et présentent avec une grande régularité la même déformation de la racine principale; il se forme à la sortie du scutellum non pas une racine, mais un massif cylindrique épais qui conserve cette forme durant des semaines, tandis que se développe, relativement tard, une couronne de racines secondaires, appendices nés au contact du scutellum. La régularité de la substitution est remarquable, et c'est la constance du processus, dont l'étude anatomique est en cours, qui a provoqué la culture d'un des lots altérés.

40 graines d'une même épreuve, toutes à un embryon, soit 20 jaunes et 20 acajou, copieusement lavées après l'action prolongée trois jours de la solution à 2,5 ‰ de colchicine, ont été repiquées le 20 mars à la Station Berthelot en terrain meuble de fertilité moyenne. Un lot témoin de graines, prélevées sur les mêmes épis et mis à germer dans l'eau courante du Laboratoire, est sur le point d'être récolté; sa maturation est précoce, en rapport avec la chaleur et la sécheresse exceptionnelles de l'année; la taille moyenne des témoins est 1^m,10 de la base des panicules au sol, inférieure de 40 à 60^{cm} à la taille normale de la variété au cours des années précédentes; les tiges, grêles, ne portent qu'un épi femelle latéral alors qu'elles en donnent deux ou un, à mi-hauteur des chaumes, dans les années où la végétation est normale.

Les plantes provenant de graines traitées à la colchicine se comportent tout autrement. Dès la mise en place en pleine terre, à la suite d'un arrosage copieux, comparable pour les deux lots, les plantules altérées par la colchicine ont présenté un retard accusé dans le développement

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 677; 203, 1936, p. 1477. Voir aussi *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 10^e série, 19, pp. 33 et suiv.

des premières feuilles et l'examen des racines, fait avec précaution, a prouvé que la racine principale persistait en mamelon turgescent mais inerte, alors que les racines adventives, et elles seules, ont nourri les gemmules; les premières feuilles n'ont apparu qu'avec un retard de 15 jours sur les témoins, formant d'ailleurs des rosettes compactes de trois ou quatre feuilles radicales à limbes fortement élargis. Ainsi, dès le 17 avril, on pouvait constater une réaction parallèle pour toutes les plantes traitées, et c'est l'uniformité de la réaction qui mérite d'être signalée; 9 plantules sur 40 ont disparu, proportion de fonte normale dans des cultures en plein air au voisinage immédiat de la forêt de Meudon.

Il faut, le 13 juin, constater une divergence dans le comportement des plantules provenant des graines jaunes et des graines acajou et nous limitons notre description aux dérivées des graines jaunes, moins vigoureuses que les plantes donnant des graines rouges. La taille des Maïs témoins à graines jaunes s'échelonne entre 1^m,50 et 75^{cm}. Des 20 jaunes traités à la colchicine, il reste 15 plantes ayant fleuri et la plus élevée n'atteint que 60^{cm}, les autres se répartissent en deux lots assez différents, 7 entre 0^m,50 et 0^m,25, 7 entre 0^m,25 et 0^m,20, et ceux-ci sont les plus déformés et les plus intéressants.

Les 8 plantes de taille moyenne (0^m,60 à 0^m,25) sont des plantes grêles à panicules terminales mal développées; deux ont leurs épillets avortés dépourvus d'étamines; les ramifications des autres sont rares (2 et 3); une seule donne 5 ramifications courtes où les épillets fertiles sont échelonnés, peu serrés. Les feuilles des tiges sont échelonnées comme chez les plantes témoins, mais les épis, plus nombreux (2 et 3), sont rassemblés à la base des tiges, le supérieur fécondé par le pollen du lot, les inférieurs à stigmates roulés dans les gaines qu'il faut écarter pour en assurer la fécondation. On constate donc, dans ces plantes naines mais à végétation presque normale, une déficience marquée des organes mâles, les premiers formés dans le bourgeon qui succède à la plumule, puis une formation à peu près normale des épis latéraux femelles, à développement tardif, bien nourris par les feuilles latérales et aussi par les bractées à limbes développés qui les renferment. Cette altération est la conséquence évidente de la mort, ou plutôt de l'inactivité de la racine principale, mamelon parasite du scutellum de la graine traitée.

Les 7 plantes naines (0^m,25 à 0^m,20) sont remarquables par leur vigueur, par le développement des feuilles; leur forte résistance à la sécheresse retient les regards à distance; il y a, entre les deux lots traités, les différences de silhouette qui distinguent le Colza des Choux fourragers, et ici le retard dans l'évolution sexuelle des bourgeons a été parallèle au retard de l'activité des rosettes de racines adventives. Aussi les panicules mâles sont très fournies en épillets bien conformés, avec 5 ou 6 fortes ramifi-

cations étalées hors d'une rosette de feuilles bractées nées presque au même niveau et formant une véritable gaine autour de la panicule mâle. On conçoit qu'ainsi protégée et nourrie la panicule ait pu former de nombreux épillets et des étamines riches en pollen. Cette pléthore, due au retard simultané des activités biologiques des feuilles et des racines adventives, s'accuse davantage encore dans le développement tardif des inflorescences latérales femelles. Sur ces plantes de 20^{cm}, 4 donnent 3 épis fécondables à stigmates saillants, ou bien roulés, qu'il faut dégager des bractées à limbes fortement étalés; 3 plantes donnent 4 épis fécondables et l'une d'elles montre 1 épi prolifère, étalé en tête de Chou-fleur. Le retard de cette végétation, exubérante malgré la sécheresse et l'absence d'eau cette année à la Station Berthelot, est manifestement la conséquence du traitement des graines par la colchicine. Tout se passe comme si l'épi supérieur, lequel est fécondé par le pollen des plantes traitées, était incapable d'épuiser l'apport par les racines secondaires en pleine activité des sels de la sève brute; la persistance et l'assimilation prolongée des feuilles et des bractées provoquent l'exubérance des bourgeons femelles et transforment ces plantes dans le sens qui distingue le Chou de Bruxelles du Chou fourrager.

Une plante du lot à graines jaunes traité à la colchicine se distingue de toutes les autres par la précocité de la maturation de l'unique épi qu'elle porte, récolté le 30 juillet, avec 10 rangées de graines en torsades dont deux pourvues de deux embryons parfaitement conformés. La graine traitée à la colchicine produit dans ce cas plus de 100 pour 1, en pleine terre peu fertile, avec 66 jours de végétation. Si l'aptitude de cette plante singulière à limiter le cours de sa végétation est transmise à la descendance, on peut espérer en obtenir une lignée de Maïs à grains jaunes de taille moyenne supportant la culture dans le Nord de l'Europe. Or cette mutation est bien la conséquence de la trempe dans la solution de colchicine; la plante précoce donne 2 épis, l'un fécondé, l'autre inférieur avorté; la panicule mâle bien développée avec 4 ramifications étalées est entourée d'une rosette de 5 feuilles bractées insérées au même niveau et imitant par leur groupement condensé et la torsion de l'axe qui les porte les dispositions qui caractérisent les appendices des organes femelles fasciés du Maïs.

En résumé, l'action ménagée de la colchicine sur les graines du Maïs avant la germination entraîne souvent la réduction des panicules mâles et parallèlement celui des étamines fertiles, augmente par réaction l'activité de la base des tiges et la multiplication des inflorescences femelles, comportement dominé par la substitution des couronnes de racines adventives à la racine principale altérée et réduite à un moignon inopérant. Une plante sur 15 se comporte de toute autre façon; très précoce, elle donne des

graines mûres en 2 mois de végétation et présente dans le développement et l'épanouissement de la panicule mâle les caractères propres aux inflorescences femelles, mais sans altération de la sexualité, comme la provoquent des traumatismes violents. Le mécanisme cytologique de ces réactions individuelles à l'intoxication par la colchicine a été mis en lumière par E. Werner ⁽³⁾ pour d'autres genres.

MICROBIOLOGIE. — *Sur la vitesse de l'action destructive des filtrats de culture de B. subtilis sur les toxines microbiennes à différentes températures.* Note de MM. GASTON RAMON, RÉMY RICHOU et PAUL RAMON.

Déjà, dans des expériences antérieurement effectuées et ici rapportées ⁽¹⁾, nous avons étudié l'action destructive dont peuvent faire preuve les filtrats de culture du *B. subtilis* à l'égard des poisons bactériens, alors que, soulignons-le, la pénicilline est dénuée de toute activité de ce genre.

Nous avons montré en particulier qu'après 24 heures d'exposition à la température de 37°, une toxine diphtérique, mélangée à un filtrat de *B. subtilis* à raison de 1^{cm³} de toxine pour 9^{cm³} de filtrat, est totalement annihilée dans ses effets nocifs pour l'animal d'expériences (Cobaye). Nous avons constaté de même que la toxine staphylococcique, mélangée à parties égales avec un filtrat de *B. subtilis*, ne présente plus aucune propriété toxique lorsque le mélange a été soumis, 24 heures durant, à la température de 37°.

Il importait de se rendre compte, avec plus de précision, de l'évolution de cette dégradation des toxines microbiennes sous l'influence des filtrats de *B. subtilis*, et cela à diverses températures. C'est ce que nous avons fait dans de nouvelles recherches.

Les filtrats dont nous nous sommes servis dans ces recherches ont été obtenus à partir de cultures en milieu de composition chimique définie (en particulier en milieu de Sauton, selon la formule classique, ou légèrement modifiée en ce qui concerne notamment la proportion de glycérine) ⁽²⁾. A titre de renseignements, signalons que le pouvoir gélatinolytique de ces filtrats est en général compris entre 1000 et 3000 unités gélatinolytiques.

Dans une première série d'essais, nous avons fait agir certains de nos filtrats sur une toxine diphtérique (renfermant 1500 doses mortelles, pour le Cobaye, par centimètre cube), en préparant les mélanges à raison de 9^{cm³} de filtrat pour 1^{cm³} de toxine; chaque centimètre cube du mélange

⁽³⁾ *Der Zuchter*, 11, 1939, p. 57 et référence dans *Resumptio Genetica*, 14, 1940, p. 157.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 801; 221, 1945, p. 213. Voir pour la bibliographie *La Presse Médicale*, 30, 1945, p. 405.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 165.

contenait ainsi, au départ, 150 doses mortelles. Dès leur constitution les mélanges sont respectivement soumis à différentes températures : 37°, 26°, 20°. Dans la suite, on prélève dans ces mélanges, à des moments variables, des échantillons, lesquels sont immédiatement éprouvés chez le Cobaye. Les conditions et les résultats de l'une de nos expériences sont résumés dans le tableau ci-dessous.

I. — *Action des filtrats de B. subtilis sur la toxine diphtérique.*

T.	N° du filtrat et date de préparation.	Nombre de doses mortelles restant dans 1 ^{cm} ³ de mélange après des temps variables d'exposition à diverses températures						
		au départ.	1 h.	3 h.	4 h.	6 h.	12 h.	24 h.
37°	5, 19 juin.....	150	—	6	—	0	0	0
	6, 18 juillet.....	150	—	1	—	0	0	0
	6, 18 »	150	10	1	0	0	0	0
26°	6, 18 »	150	—	8	—	2	0	0
20°	6, 18 »	150	—	10	—	7	1	0
	Toxine diphtérique seule.....	150	—	150	—	150	150	150

T, température d'exposition du mélange (toxine 1/10, filtrat 9/10).

Dans une deuxième série d'essais, réalisés dans des conditions analogues à la première, nous avons soumis à l'action des filtrats de *B. subtilis*, une toxine staphylococcique dont le pouvoir toxique équivalait à 400 doses hémolytiques par centimètre cube. Les mélanges étaient constitués par volumes égaux de filtrat et de toxine, si bien qu'au départ 1^{cm}³ de mélange contenait 200 doses hémolytiques. Après des temps variables de séjour à diverses températures, des mélanges, leur pouvoir hémolytique était recherché selon la technique courante ⁽³⁾. Les données de l'un de nos essais sont enregistrées brièvement dans le tableau suivant.

II. — *Action des filtrats de B. subtilis sur la toxine staphylococcique.*

T.	N° du filtrat et date de préparation.	Nombre de doses hémolytiques restant dans 1 ^{cm} ³ de mélange après des temps variables de séjour à diverses températures					
		au départ.	1/4 h.	1/2 h.	1 h.	3 h.	6 h.
37°	5, 19 juin.....	200	150	0	0	0	0
	5, 18 juillet.....	200	<10	0	0	0	0
	6, 18 »	200	<10	0	0	0	0
20°	5, 19 juin.....	200	150	150	0	0	0
	6, 18 juillet.....	200	150	150	0	0	0
	Toxine staphylococcique seule.	200	200	200	200	200	200

T, température d'exposition du mélange (parties égales toxine et filtrat).

(³) Il y a lieu de tenir compte, dans de tels essais, que certains filtrats de culture de *B. subtilis* peuvent présenter eux-mêmes un pouvoir hémolytique faible sans doute, mais néanmoins appréciable.

De l'ensemble de ces essais il se dégage, en premier lieu, que la vitesse de destruction des toxines microbiennes par les filtrats de culture du *B. subtilis* employés ici est relativement grande. C'est ainsi qu'à la température de 37°, le poison diphtérique, déjà très altéré dans son pouvoir toxique au bout de 3 heures, est complètement détruit en l'espace de 4 à 6 heures. A des températures plus basses, la dégradation est moins prompte; néanmoins, à 20° par exemple, la toxicité de la toxine diphtérique, déjà très atténuée au bout de 6 heures, est entièrement anéantie en moins de 24 heures.

A l'égard de la toxine staphylococcique, la vitesse de destruction manifestée par certains de nos filtrats est plus grande encore, puisque le pouvoir hémolytique de la toxine a disparu en moins d'une demi-heure à 37°, et en 1 heure à 20°. Nous ferons remarquer ici que tous nos essais ont été effectués avec des filtrats bruts tels qu'ils sortent du filtre en porcelaine (bougie Chamberland L3). L'action *antidotique* (selon la dénomination que nous avons proposée pour désigner la propriété des filtrats de *B. subtilis* et de germes analogues d'altérer, jusqu'à la destruction, les toxines microbiennes) ⁽⁴⁾ sera sans doute beaucoup plus rapide, beaucoup plus intense, lorsque l'on aura réussi à extraire, sous une forme concentrée, le ou les principes actifs des filtrats de culture du *B. subtilis* (subtiline) ⁽⁵⁾, ce qui est le but vers lequel tendent nos investigations actuelles.

L'action antidotique est variable d'un filtrat à l'autre. Il importe donc de l'évaluer dans chaque cas, ce qui peut être fait facilement *in vitro* en utilisant comme *test* le pouvoir hémolytique de la toxine staphylococcique. Cette évaluation peut d'ailleurs être complétée en ayant recours à la toxine diphtérique et aux épreuves chez l'animal, ces différentes opérations étant réalisables facilement, à l'aide des procédés mis en œuvre dans nos essais.

Si l'action antidotique d'un filtrat dépend essentiellement de sa richesse en principe actif, elle est également en rapport, comme nous nous en sommes rendu compte, avec la température à laquelle s'effectue la réaction, avec la nature de la toxine, avec sa propre activité spécifique, avec le contenu du mélange toxine-filtrat en produits non spécifiques, qui peuvent éventuellement jouer le rôle de substances *inhibitrices*; elle dépend enfin, dans une certaine mesure, du pH.

Ces faits, joints à ceux que nous avons fait connaître antérieurement,

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 213.

⁽⁵⁾ Nous pensons que l'on doit prendre à cet égard des précautions. En effet il y a lieu de se demander si, en poussant très loin la purification des agents antagonistes, comme on s'ingénie à le faire spécialement en ce qui concerne la pénicilline, on ne lèse pas certaines propriétés très utiles et si l'on n'affaiblit pas ainsi l'efficacité de ces agents.

nous incitent de plus en plus à voir dans l'antagonisme des filtrats du *B. subtilis* à l'égard de certaines bactéries et surtout de leurs toxines, des phénomènes de caractère diastasique.

Quoi qu'il en soit du mécanisme de cette forme d'antagonisme, notre expérimentation met une fois de plus en évidence la puissance relativement considérable, et remarquable à différents points de vue, que sont capables de posséder les filtrats de culture du *B. subtilis* et sans doute d'autres germes du même genre, et qui leur permettent d'altérer et de détruire rapidement les poisons microbiens tels que la toxine diphtérique, la toxine staphylococcique etc.

CORRESPONDANCE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de *Chimie générale et biologique* vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers.

(Renvoi aux Sections de Chimie et d'Économie rurale.)

M. **WALTER SYDNEY ADAMS**, élu Associé étranger, adresse ses remerciements à l'Académie.

GÉOMÉTRIE. — *Sur des congruences de droites déduites d'une même surface.*

Note de M. **ANDRÉ CHARRUEAU**, présentée par M. Henri Villat.

Soient s une surface quelconque non développable, a un point de s , ω le plan tangent à s en a , Oz une demi-droite quelconque. Projetons a en a' sur le plan H perpendiculaire à Oz en O et faisons tourner a' de $+\pi/2$ autour de Oz , le sens positif de rotation étant pris arbitrairement; nous obtenons ainsi un point M par lequel nous menons une parallèle D à la normale à s en a . Quand a se déplace sur s , D engendre une congruence \mathcal{C} . Soit l l'une quelconque des deux lignes asymptotiques de s passant en a . D'après des résultats connus, \mathcal{C} admet le plan H comme surface moyenne et ses développables correspondent aux lignes asymptotiques de s . On sait, en outre, que le plan focal de D , tangent à la développable correspondant à l , est perpendiculaire à la tangente à l en a . Nous désignerons par t le point où cette tangente asymptotique perce le plan H , par u le point analogue de l'autre tangente asymptotique de s en a , par F et G les points focaux de D correspondant respectivement à l et à l'autre ligne asymptotique de s passant en a .

Considérons la droite \mathcal{O} située dans le plan perpendiculaire à Oa en O et dont on obtient la projection sur le plan H en faisant tourner de $+\pi/2$ autour de Oz l'intersection des plans ω et H . Quand a se déplace sur s , \mathcal{O} engendre une congruence \mathcal{S} .

Traçons dans le plan H deux axes perpendiculaires, Ox et Oy , tels que le

sens positif du trièdre trirectangle $Oxyz$ soit le sens positif de rotation déjà adopté. Soient b le point où le plan ω coupe la droite Oy et m le point où la droite de ω , parallèle au plan yOz , perce le plan H . Considérons la droite Δ , passant par M , située dans le plan perpendiculaire à Oa en O et parallèle au plan zOx . Elle est définie par les équations

$$(1) \quad Xx + Yy + Zz = 0, \quad Y - x = 0,$$

x, y, z étant les coordonnées de a et X, Y, Z celles d'un point courant. Quand a se déplace sur s , Δ engendre une congruence. Un des points focaux de Δ est le point à l'infini de cette droite. L'autre point focal, A , a pour coordonnées

$$(2) \quad X = \frac{\bar{z}}{q} - y, \quad Y = x, \quad Z = -\frac{x}{q},$$

p et q étant, pour la surface s , les dérivées $\partial z/\partial x$ et $\partial z/\partial y$. Soit S le lieu de A , qui constitue une nappe de la surface focale. P et Q étant pour S , les dérivées $\partial Z/\partial X$ et $\partial Z/\partial Y$, on a

$$(3) \quad P = -\frac{x}{z}, \quad Q = \frac{px - \bar{z}}{qz}.$$

Les formules (2) et (3) définissent une transformation de contact \mathfrak{E}_0 , dont les relations (1) sont les deux relations directrices. Soient A' la projection de A sur le plan H , Π le plan focal de Δ' tangent à S en A , B le point où Π coupe la droite Ox .

On voit tout de suite que les droites Oa et OA sont perpendiculaires et l'on peut démontrer les propositions suivantes :

1° Les normales à s en a et à S en A sont perpendiculaires et, par suite, le plan focal Π de Δ est le plan des droites Δ et D .

2° Les droites AF et AG sont deux tangentes conjuguées de S . Le réseau conjugué de S , dont les deux courbes passant en un point y sont tangentes aux droites analogues à AF et à AG , correspond aux lignes asymptotiques de s . Quand le point a se déplace sur l , la tangente à l'arc décrit sur S par A passe par le point focal G de D .

3° Les développables de \mathfrak{E} correspondent, comme celles de \mathcal{C} , aux lignes asymptotiques de s .

4° Elles coupent donc S suivant le réseau conjugué dont il est question au paragraphe 2°. Le plan focal de ω tangent à la développable correspondant à l passe par le point focal G de D et l'autre plan focal de ω passe par le point focal F de D .

5° Soient \mathfrak{F} le point focal de ω correspondant à l , \mathfrak{G} l'autre point focal de ω , \mathfrak{F}' et \mathfrak{G}' les projections de ces points sur H . Par une rotation de $+\pi/2$ autour de Oz , les points a', m, b, t, u viennent respectivement en $M, A', B, \mathfrak{F}', \mathfrak{G}'$.

6° Menons par O un plan parallèle à chacun des plans focaux de D . Celui

des deux plans obtenus qui est perpendiculaire à at passe par le point focal \mathfrak{F} de \mathcal{O} et l'autre, perpendiculaire à au , passe par le point focal \mathfrak{G} de \mathcal{O} .

7° Supposons que le trièdre $Oxyz$ tourne autour de Oz , la surface s restant fixe. Les droites D et \mathcal{O} , leurs points focaux et leurs plans focaux sont invariables. Appliquons à l'élément de contact (a, ϖ) la transformation \mathfrak{E}_0 pour chaque position du trièdre $Oxyz$. A se déplace sur \mathcal{O} et Π tourne autour de D . S dépend alors d'un paramètre. Les développables de \mathfrak{E} , qui sont invariables, coupent toujours S suivant un réseau conjugué jouissant des propriétés indiquées au paragraphe 2°.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Riemann-Hilbert.*

Note (1) de M. **RENÉ GARNIER**, présentée par M. Gaston Julia.

1. Étant données dans le plan complexe (z) une courbe fermée C , sans points doubles, et une matrice carrée $A(z)$, définie sur C , le problème de Riemann-Hilbert pour C et $A(z)$ consiste à trouver deux matrices analytiques $\Phi(z)$ et $\Psi(z)$, du même ordre que $A(z)$, définies, l'une intérieurement, l'autre extérieurement à C et telles que l'on ait $\Phi = A\Psi$ le long de C . Birkhoff a résolu ce problème (2) dans l'hypothèse où C est analytique et peut être divisée par les points z_1, \dots, z_n en n arcs, à l'intérieur de chacun desquels un élément quelconque $a_{\lambda\mu}(z)$ de $A(z)$ coïncide avec une certaine fonction holomorphe de z ; d'ailleurs, en un point z_k les $a_{\lambda\mu}$ restent bien définis et possèdent une infinité de dérivées successives.

Je montre que la méthode de G. D. Birkhoff peut être étendue à des matrices continues satisfaisant à des conditions très générales qui seront indiquées plus loin. Pour obtenir ce résultat il suffit d'étendre les conditions de validité du théorème suivant, sur lequel repose la convergence des approximations de Birkhoff.

2. D'après le principe de symétrie de Schwarz il existe une fonction holomorphe $\tau(z)$ qui transforme C en $|\tau| = 1$, et un certain anneau Ω contenant C en une couronne $\rho < |\tau| < \rho^{-1}$. Soient alors $g(z)$ une fonction holomorphe dans C et continue sur C , et p un entier > 0 ; le théorème de G. D. Birkhoff s'énonce ainsi : l'intégrale

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{\tau^p(z) a_{\lambda\mu}(z) g(z) dz}{z - x}$$

représente une fonction $F(x)$ holomorphe à l'extérieur de C et telle que

$$\max \text{ de } |F(x)| \leq \varepsilon \max \text{ de } |g(x)|,$$

ε pouvant être rendu arbitrairement petit pour p supérieur à un entier p_0 , dont

(1) Séance du 9 juillet 1945.

(2) *Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sc.*, 49, 1913, p. 521.

l'existence est assurée, mais dont le calcul peut être compliqué par la présence des singularités z_k .

Pour démontrer ce théorème Birkhoff observe que la fonction analytique avec laquelle $a_{\lambda\mu}$ coïncide le long de l'arc $z_k z_{k+1}$ est holomorphe dans un fuseau, d'extrémités z_k, z_{k+1} , contenant cet arc; la réunion de ces fuseaux constitue un domaine annulaire ω , qu'on peut supposer intérieur à Ω , et dont les frontières sont deux courbes D_1, D_2 , l'une extérieure, l'autre intérieure à Ω . Birkhoff admet que, dans les aires annulaires $\Omega - \omega$ limitées par D_1, D_2 et les frontières C_1, C_2 de Ω , on peut définir (par leurs composantes réelles et imaginaires) des fonctions continues de z qui se raccordent avec les $a_{\lambda\mu}$ le long de D_1 ou de D_2 et qui vérifient des inégalités

$$(1) \quad |a_{\lambda\mu}(z)| < M, \quad |a_{\lambda\mu}(z') - a_{\lambda\mu}(z'')| < M |z' - z''|.$$

3. Or j'ai établi que le théorème de G. D. Birkhoff s'étend à toute fonction $a_{\lambda\mu}(z) \equiv \bar{a}(s)$ (s , arc de C), définie sur C et assujettie seulement à vérifier, quels que soient s, h et k , l'inégalité

$$\bar{a}(s + h + k) - \bar{a}(s + h) - \bar{a}(s + k) + \bar{a}(s) < A |h k|,$$

où A est fixe. On voit aisément qu'il en est ainsi pour les fonctions dérivables telles que

$$(2) \quad |\bar{a}'(s + h) - \bar{a}'(s)| < A_1 |h|.$$

Mais la réciproque est exacte : M. Choquet et M. Pauc me l'ont signalé, indépendamment l'un de l'autre, et par des méthodes différentes ⁽³⁾.

Dans les conditions actuelles, il n'est plus question ni de points z_k , ni de courbes D_1, D_2 , ni d'extrapolation continue; le calcul de p_0 qui faisait intervenir celui de $\int_{D_1} \tau^\nu ds$, devient plus simple et fournit une limitation plus avantageuse.

4. Dans le cas où la courbe C est un cercle, j'ai étendu le théorème de Birkhoff à des données non analytiques par deux autres méthodes. La première s'applique aux fonctions $a(z)$ satisfaisant à (2); elle utilise des résultats de Plemelj ⁽⁴⁾, Ém. Picard ⁽⁵⁾ et des théorèmes de M. de La Vallée Poussin sur l'approximation par les séries de Fourier ⁽⁶⁾; elle fournit pour p_0 une limitation très simple. La seconde s'applique, plus généralement, à toute fonction véri-

⁽³⁾ Voir aussi un article de M. Dieudonné dont je n'ai eu connaissance qu'au moment de la correction des épreuves [*Ann. sc. Éc. Norm. Sup.*, (3), 61, 1944, p. 237].

⁽⁴⁾ *Monatshefte für Math. und Phys.*, Wien, 19, 1908, p. 209.

⁽⁵⁾ *Leçons sur quelques types simples d'équations aux dérivées partielles*, Paris, 1927, p. 68.

⁽⁶⁾ *Leçons sur l'approximation des fonctions d'une variable réelle*, Paris, 1919, Chap. 1.

fiant le long de C des conditions (1). Elle s'appuie sur le théorème suivant (dont la démonstration utilise les propriétés des sommes de Fejér) : lorsque X , extérieur à C tend vers un point x de C le long d'un chemin non tangent à C , l'intégrale

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{z^\rho f(z)}{z-X} dz$$

p , entier > 0 ; $f(z) \equiv g(\theta)$ fonction définie sur $C(z = e^{i\theta}; \theta \text{ réel})$ et telle que $|g'(\theta + h) - g'(\theta)| < M|h|^\alpha$, tend vers la limite

$$I(x) = -\frac{x^p}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[(p+1)g\left(\theta + \frac{t}{p+1}\right) - pg\left(\theta + \frac{t}{p}\right) - g(\theta) \right] \frac{e^{it}}{t^2} dt$$

et l'on a

$$|I(x)| < \beta M \frac{\log p}{p},$$

où β est indépendant de p et de $f(z)$.

ÉLASTICITÉ. — *Sur la plaque circulaire encastrée à appui intermédiaire.*

Note ⁽¹⁾ de M. ÉDOUARD CALLANDREAU.

1. Il s'agit d'obtenir, pour une charge p uniformément répartie, la réaction V de l'appui simple intermédiaire de niveau en A , à distance a du centre O de la plaque mince d'épaisseur h et de rayon R . On écrit que le déplacement vertical de A , appui supprimé, sous l'action simultanée de la charge p , et de la réaction V agissant comme charge concentrée, est nul.

2. L'équation biharmonique s'écrit, pour la plaque circulaire, en coordonnées polaires d'origine O et d'axe OA

$$(1) \quad \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)^{(2)} z = \varpi \frac{12(1-\sigma^2)}{Eh^3} = \varpi m,$$

où ϖ désigne la charge unitaire au point courant r, θ .

Pour la plaque uniformément chargée, appui intermédiaire supprimé, ϖ est partout constant et égal à p , et le déplacement vertical z est indépendant de θ ; l'équation (1) devient l'équation différentielle dont l'intégrale, connue, s'écrit pour le cas du bord encastré,

$$z_p = pm \frac{R^4}{64} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right)^2,$$

d'où, pour le déplacement vertical en A ,

$$z_p^A = \frac{pm}{64} (R^2 - a^2)^2.$$

⁽¹⁾ Séance du 13 août 1945.

Pour la charge concentrée V seule agissante, ϖ est partout nul sauf en A . Or z est fonction de θ de période 2π , et fonction paire par suite de la symétrie par rapport au plan vertical OA . D'où z , développé en série de Fourier, s'écrit

$$z = \alpha_0 + \alpha_1 \cos \theta + \alpha_2 \cos 2\theta + \dots + \alpha_n \cos n\theta + \dots,$$

avec des coefficients α , différents pour chacune des deux régions $0 \leq r < a$, $a < r \leq R$, mais seulement fonction de r , étant respectivement solutions des équations

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dr}{d\theta} - \frac{n^2}{r^2} \right)^2 \alpha_n = 0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots, n, \dots),$$

dont les constantes d'intégration doivent satisfaire aux conditions limites; pour $r = 0$, z n'a pas de singularité; pour $r = R$, z et dz/dr doivent être nuls; enfin, sur la ligne de raccordement des deux régions, on a les mêmes valeurs de z , dz/dr , d^2z/dr^2 . D'où la valeur, connue, du déplacement vertical de A

$$z_V^A = - \frac{Vm}{16\pi} \frac{(R^2 - a^2)^2}{R^2}.$$

3. Il ne semble pas que l'on ait jusqu'alors songé à rapprocher sous la forme et dans le but recherchés ici, les valeurs de z_ρ^A et z_V^A . Leur somme, nulle à l'appui intermédiaire, conduit à la relation

$$V = \frac{\rho \pi R^2}{4}.$$

4. Ce résultat assez surprenant m'a fait reprendre la question directement sans passer par le développement de Fourier. On y parvient par l'emploi des coordonnées curvilignes. Comme première famille l'on prend les cercles, lieux des points tels que le rapport de leurs distances d_1 , d_2 aux deux points fixes A et A' (A' inverse de A par rapport au cercle donné de rayon R) soit constant: leur argument est $\rho = \log d_2/d_1 = \text{const.}$; la seconde famille, $\omega = \text{const.}$, se compose des cercles orthogonaux passant par A et A' ; dans ces conditions la plaque correspond à $\rho \geq \log R/a = \rho_1$, le point A étant obtenu pour $\rho = \infty$.

L'équation harmonique (1) s'écrit, dans le système ρ , ω ,

$$\left[(\text{ch } \rho + \cos \omega)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} \right) \right]^{(2)} z = \varpi m l^2,$$

que l'on intégrera sous la forme

$$z = \sum C_n z_n,$$

les z_n représentant des intégrales particulières, et les C_n des constantes d'intégration telles que soient satisfaites les conditions aux contours.

Avec la seule charge V concentrée, $\varpi = 0$; au bord encastré et quel que soit ω , on doit avoir z et $dz/d\rho$ nuls; puis l'intégrale curviligne $\int T ds$, prise le long

de la très petite circonférence entourant le point singulier A, où T représente l'ensemble des actions verticales à l'intérieur de cette circonférence, c'est-à-dire l'intégrale $\int_{\omega=-\pi}^{\omega=+\pi} T ds$, doit être indépendante de ρ et égale à V. On trouve

$$z = \frac{V l^2 m}{4\pi} \frac{R^2}{e^\rho + e^{-\rho} + 2 \cos \omega} \frac{e^\rho - e^{-\rho} (2\rho - 2\rho_1 + 1)}{e^\rho + e^{-\rho} + 2 \cos \omega},$$

qui, au point A, c'est-à-dire pour $\rho = \infty$, donne le déplacement vertical

$$z_V^A = - \frac{V l^2 m}{4\pi} \frac{a^2}{R^2}.$$

La plaque uniformément chargée sans appui intermédiaire, avec $\varpi = p$, dans le même système de coordonnées curvilignes, conduit à

$$z = \frac{p l^2 m R^4}{4(R^2 - a^2)^2} \frac{\left(\frac{a^2}{R^2} e^\rho - e^{-\rho} \right)^2}{(e^\rho + e^{-\rho} + 2 \cos \omega)^2},$$

qui donne en A, c'est-à-dire pour $\rho = \infty$, le déplacement vertical

$$z_p^A = \frac{p l^2 m a^4}{4(R^2 - a^2)^2}.$$

5. Et la somme nulle de z_V^A et z_p^A , en tenant compte de la valeur de l , conduit à

$$V = \frac{p \pi R^2}{4},$$

qui confirme le résultat curieux, que la réaction de l'appui intermédiaire est toujours égale au quart de la charge totale répartie, et cela quelle que soit la position de cet appui.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur les mouvements plans, non stationnaires, à circulation constante.* Note (1) de M. GÉRARD COUCHET, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit un profil à pointe en mouvement quelconque; xoy étant des axes liés à ce profil, le mouvement sera défini par la donnée, en fonction du temps, de la rotation instantanée ω et des composantes de vitesse l, m du point o lié au profil, on sait que, dans le cas où l, m, ω dépendent du temps, la condition de Joukowski (vitesse fluide finie à la pointe) donne en général une circulation autour du profil Γ , dépendant du temps, de sorte qu'il est impossible d'envisager un mouvement purement irrotationnel du fluide : il y a, corrélativement aux

(1) Séance du 11 juin 1945.

variations de Γ , échappement de tourbillons à la pointe du profil, tourbillons qui se conservent dans le fluide.

Je ne sais s'il a été signalé qu'on peut avoir des mouvements à Γ constant (et en particulier nul), donc avec un écoulement fluide purement irrotationnel, dans d'autres cas que celui d'une rotation de translation uniforme du profil (l, m, ω constants).

Le potentiel complexe d'un écoulement irrotationnel uniforme autour du profil ayant la forme

$$f = lf_1 + mf_2 + \omega f_3 - \frac{i\Gamma}{2\pi} f_4 \quad (2),$$

il est immédiat que la circulation Γ sera déterminée, par la condition donnée plus haut, sous la forme

$$\Gamma = -4\pi a(l \sin \beta - m \cos \beta - \omega \Omega),$$

β étant l'angle avec ox de la direction de portance nulle du profil et Ω un coefficient dont l'évaluation est aisée quand on connaît la représentation conforme du profil sur le cercle de rayon a .

Les mouvements à circulation constante correspondent à

$$(1) \quad l \sin \beta - m \cos \beta + \omega \Omega = \text{const.},$$

et il est clair que l'on peut se donner la trajectoire d'un point quelconque du plan du profil et déterminer, à chaque instant, son orientation pour vérifier la condition (1).

On peut interpréter géométriquement la condition précédente en considérant, dans le plan du profil, la droite (Δ)

$$x \cos \beta + y \sin \beta - \Omega = 0,$$

parfaitement déterminée par la forme géométrique du profil. La condition (1) exprime que la vitesse d'un point M lié au profil et pris sur la droite (Δ) a une composante sur cette droite (qui ne dépend naturellement pas du point M choisi) *indépendante du temps*.

Les mouvements en question sont donc caractérisés par la condition que la vitesse de glissement soit constante au contact de Δ (liée au profil) et de son enveloppe sur le plan fixe. En particulier les mouvements à circulation nulle s'obtiennent par roulement sans glissement de (Δ) sur une courbe fixe. Les droites du profil parallèles au premier axe enveloppent alors des courbes parallèles, leurs points caractéristiques étant sur (Δ).

Si l'on se donne le mouvement d'un point M de la droite Δ , pour chaque position de M l'orientation du profil est déterminée comme suit : la perpendi-

(2) Cf. le *Cours de Mécanique des fluides* de M. Pérès, Chap. VII, dont nous gardons les notations.

culaire au premier axe passant par M est la droite joignant ce point à l'un des points de contact des tangentes, issues de l'extrémité du vecteur vitesse, au cercle de centre M et de rayon $\Gamma/(4\pi a) = \text{const.}$

Si l'on prend la représentation du profil, sur le cercle de rayon a , sous la forme usuelle

$$z = Z + \frac{a_1}{Z} + \dots + \frac{a_n}{Z^n} + \dots$$

(l'origine étant le centre du profil) et si Z_p correspond à la pointe, on a

$$2a\Omega = \frac{\Lambda_{-1}}{Z_p} + \dots + \frac{n\Lambda_{-n}}{(Z_p)^n} + \dots,$$

avec

$$\Lambda_{-1} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a_k a_{k+1}}{(a^2)^k},$$

$$\Lambda_{-p} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a_k a_{p+k}}{(a^2)^k} + a^2 a_{p-1}.$$

On vérifiera facilement que, dans le cas d'un Joukowski symétrique, transformé de $|Z| = a$ par

$$z = Z + \frac{b^2}{Z - r} \quad (r \text{ réel}),$$

on trouve pour Ω

$$a = \frac{r^2}{a + r},$$

expression qui se réduit à a pour une plaque de longueur $4a$.

Les formules qui donnent la force et le moment par rapport à l'origine peuvent s'écrire

$$\begin{aligned} F_{\text{réelle}} &= +i\rho(l + im)\Gamma - 2\pi\rho\omega iB_1 + 2\pi\rho \frac{dB_1}{dt}, \\ M_0 &= \rho\pi\mathcal{J} \left[2(l - im)B_1 + \sum_{n=1}^{\infty} n\Lambda_n \frac{dB_n}{dt} \right] + \rho\Lambda l\omega(\xi + \eta), \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} B_1 &= l(a_1 - a^2) - im(a_1 + a^2) - i\omega\Lambda_{-1}, \\ &\dots\dots\dots \\ B_n &= a_n(l - im) - i\omega\Lambda_{-n}, \end{aligned}$$

ξ et η étant les coordonnées du centre de gravité du profil.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur une forme de solution générale de l'équation hodographique de l'écoulement plan d'un fluide compressible, utilisant les fonctions analytiques.* Note ⁽¹⁾ de M. **LUCIEN SERVANTY**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans le plan hodographique, l'équation régissant l'écoulement plan d'un fluide compressible s'écrit

$$(1) \quad \frac{W^2(1-W^2)}{1-\frac{\gamma+1}{\gamma-1}W^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial W^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2} + W \frac{\partial \chi}{\partial W} = 0,$$

W étant le rapport de la vitesse locale à la vitesse limite correspondant à l'annulation de la densité;

θ l'angle de la direction de l'écoulement avec une direction fixe,

γ le rapport C_p/C_v .

Cette équation définit la fonction χ dans le plan hodographique, et l'on a, x et y étant les coordonnées du point du plan de l'écoulement où la vitesse est égale à W et est dirigée suivant la direction θ ,

$$(2) \quad x = \frac{\partial \chi}{\partial (W \cos \theta)}, \quad y = \frac{\partial \chi}{\partial (W \sin \theta)}.$$

L'équation (1) admet des solutions complexes de la forme

$$(3) \quad \chi = \sum_0^{\infty} W^{2n} Z_n,$$

les fonctions Z_n successives étant des fonctions monogènes de la variable complexe

$$(4) \quad z = W e^{i\theta},$$

pouvant être déduites les unes des autres par récurrence, la fonction Z_0 étant arbitraire.

Des opérations élémentaires de dérivation conduisent à la relation de récurrence

$$(5) \quad z Z'_{n+1} + (n+1) Z_{n+1} = \frac{n}{n+1} \left(n + \frac{1}{\gamma-1} \right) Z_n + \frac{n}{n+1} z Z'_n - \frac{1}{2(\gamma-1)(n+1)} z^2 Z''_n,$$

qu'une suite d'intégrations simples permet d'écrire

$$(6) \quad Z_{n+1} = \frac{n(2\gamma-1)+2}{2(\gamma-1)(n+1)} Z_n - \frac{1}{2(\gamma-1)(n+1)} z Z'_n - \frac{n^2+n(2\gamma-1)+2}{2(\gamma-1)(n+1)} \frac{1}{z^{n+1}} \int_{z_0}^z Z_n z^n dz.$$

(¹) Séance du 23 juillet 1945.

Nous nous bornerons dans ce qui suit au cas où le point origine est un point ordinaire pour Z_0 et nous ferons dans l'équation précédente

$$(7) \quad z_0 = 0.$$

Dans ces conditions les fonctions Z_n sont régulières à l'origine et il est clair, d'après (6), que la fonction $Z_{(n+1)}$ admet les mêmes points singuliers que Z_0 et ceux-là seulement.

Z_n étant développée en série, dans le domaine de l'origine, sous la forme

$$(8) \quad Z_n = \sum_{m=0}^{m=\infty} A_m z^m,$$

la fonction $Z_{(n+1)}$ s'exprime par l'expression

$$(9) \quad Z_{n+1} = \sum_{m=0}^{m=\infty} \left[\frac{n(2\gamma-1)+2}{2(\gamma-1)(n+1)} - \frac{m}{2(\gamma-1)(n+1)} - \frac{n^2+n(2\gamma-1)+2}{2(\gamma-1)(n+1)(m+n+1)} \right] A_m z^m,$$

ayant bien entendu le même rayon de convergence.

Enfin la série (3) est convergente dans l'étoile rectiligne de Z_0 tant que W reste inférieur à l'unité.

Les coefficients de l'équation (1) étant tous réels, il est clair que cette équation admet également des solutions réelles de la forme

$$Z = \sum_{n=0}^{n=\infty} W^{2n} \varphi_n,$$

expression dans laquelle les fonctions successives φ_n sont des fonctions harmoniques.

Ces solutions jouissent évidemment des mêmes propriétés de convergence et de conservation des points singuliers que les solutions complexes.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur les corrections de parois dans les essais d'hélices.*

Note de M. **RAYMOND SIESTRUNCK**, présentée par M. Joseph Pérès.

Considérons une hélice fonctionnant à un certain régime $\lambda = V/\omega R$ dans une veine circulaire guidée; les conditions à remplir par le champ des vitesses induites par le système tourbillonnaire libre sont : *a.* une composante normale à la paroi nulle; *b.* un souffle global nul (constance du débit).

I. Soit d'abord le cas fondamental où la distribution de circulation le long des pales est constante : le système tourbillonnaire est constitué de p tourbillons hélicoïdaux d'intensité Γ issus de chacune des p pales

au rayon ρ , et d'un tourbillon-moyeu d'intensité $-\Gamma\rho$ disposé suivant l'axe Oz de la soufflerie. Il donne, à l'infini aval, un potentiel $\varphi(\xi, \theta, z)$ (coordonnées semi-polaires), dans lequel θ et z n'interviennent que par la combinaison $\zeta = \theta - z/\lambda$; Kawada explicite ce potentiel, périodique en ζ , sous la forme ⁽¹⁾

$$0 \leq \zeta \leq \frac{2\pi}{\rho} \begin{cases} \varphi_i = -\frac{\rho\Gamma}{2\pi} \left(\zeta - \frac{\pi}{\rho} \right) + \frac{\rho\Gamma\rho}{\pi\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} K'_{np} \left(\frac{np\rho}{\lambda} \right) I_{np} \left(\frac{np\zeta}{\lambda} \right) \sin np\zeta, & \text{si } \zeta < \rho, \\ \varphi_e = \frac{\rho\Gamma\rho}{\pi\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} K_{np} \left(\frac{np\zeta}{\lambda} \right) I'_{np} \left(\frac{np\rho}{\lambda} \right) \sin np\zeta, & \text{si } \zeta > \rho, \end{cases}$$

où toutes les grandeurs sont sans dimensions (ξ et ρ rapportés au rayon R de l'hélice, φ et Γ à ωR^2). Pour tenir compte des parois il faut corriger φ , d'une part par un développement φ' périodique en ζ , déterminé par la condition $\partial\varphi'/\partial\xi = -\partial\varphi/\partial\xi$ pour la valeur $\xi = \xi_0$ du rayon de la veine, et d'autre part par un potentiel de la forme $\varphi'' = Az$, dont le flux $\pi\xi_0^2 A$ compense celui de $\varphi(\pi\rho^2 p\Gamma/2\pi\lambda)$. Par suite le potentiel corrigé Φ a finalement les expressions :

$$\begin{aligned} \Phi_i = & -\frac{\rho\Gamma}{2\pi} \left(\theta - \frac{\pi}{\rho} \right) + \frac{\rho\Gamma}{2\pi\lambda} \left[1 - \left(\frac{\rho}{\xi_0} \right)^2 \right] \zeta \\ & + \frac{\rho\Gamma\rho}{\pi\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{K'_{np} \left(\frac{np\rho}{\lambda} \right) - K'_{np} \left(\frac{np\xi_0}{\lambda} \right) I_{np} \left(\frac{np\rho}{\lambda} \right)}{I'_{np} \left(\frac{np\xi_0}{\lambda} \right)} \right] I_{np} \left(\frac{np\zeta}{\lambda} \right) \sin np\zeta, \\ \Phi_e = & -\frac{\rho\Gamma}{2\pi\lambda} \left(\frac{\rho}{\xi_0} \right)^2 \zeta + \frac{\rho\Gamma\rho}{\pi\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{K_{np} \left(\frac{np\zeta}{\lambda} \right) - K_{np} \left(\frac{np\xi_0}{\lambda} \right) I_{np} \left(\frac{np\zeta}{\lambda} \right)}{I'_{np} \left(\frac{np\xi_0}{\lambda} \right)} \right] I'_{np} \left(\frac{np\rho}{\lambda} \right) \sin np\zeta. \end{aligned}$$

II. Il est clair que, dans le cas d'une répartition quelconque de circulation $\Gamma(\rho)$, l'intégration du potentiel élémentaire précédent donne la solution du problème; mais l'évaluation des *corrections de parois*, c'est-à-dire les différences entre les caractéristiques de fonctionnement C_T et C_Q de l'hélice en veine guidée et dans un fluide illimité, demande en fait de déterminer au préalable les modifications apportées dans la répartition Γ par la présence, dans le premier cas, des vitesses dérivant de φ' et φ'' . Il est donc essentiel de résoudre l'équation du fonctionnement aérodynamique de l'hélice, compte tenu des parois, pour en comparer la solution à celle de l'équation correspondante en fluide libre : c'est ce que permet d'effectuer facilement le *Calculateur d'hélices* que j'ai déjà décrit ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Les fonctions I_{np} et K_{np} sont les solutions fondamentales de l'équation de Bessel modifiée d'ordre np .

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 411.

La réalisation de cet appareil est fondée sur le fait que le potentiel F des tourbillons libres en milieu indéfini ne dépend que des variables ξ et ζ ; un calcul élémentaire effectué sur les expressions du paragraphe précédent montre qu'en présence des parois, le potentiel F peut être mis sous la forme de la somme d'un potentiel $f(\xi, \zeta)$ à deux variables et d'une fonction linéaire en z dont le coefficient de z est

$$-\frac{2\rho}{\pi\lambda\xi_0^2}\int_0^1\rho\Gamma(\rho)d\rho=-\frac{\rho\bar{\Gamma}}{\pi\lambda\xi_0^2}.$$

C'est le potentiel f qu'il convient de considérer, car il est représentable analogiquement; ses discontinuités à la traversée des nappes tourbillonnaires sont les mêmes que celles de F , égales par conséquent à la circulation Γ , et le problème revient à déterminer la fonction $f(\xi, \zeta)$, solution de l'équation de Goldstein régulière dans un secteur d'ouverture π/p , ayant les propriétés aux limites classiques des potentiels hélicoïdaux, avec en plus : *a.* la condition $df/dn = 0$ à la paroi de la veine, condition qui sera automatiquement remplie si nous matérialisons dans le bassin une paroi circulaire isolante dont le rayon se déduit de ξ_0 par la transformation définie dans la Note citée; *b.* la condition qui exprime l'équation du fonctionnement aérodynamique de la pale que le calcul de l'angle induit permet d'exprimer sous la forme

$$(1) \quad 2f = R\lambda\sqrt{\lambda^2 + \zeta^2} \left[i(\zeta) + \frac{1}{2\lambda} \frac{df}{dn} + \frac{\rho\bar{\Gamma}}{2\pi\lambda\xi_0^2} \frac{\zeta}{\lambda^2 + \zeta^2} \right].$$

Cette condition sera satisfaite par l'alimentation usuelle de la plaquette figurative de la pale au moyen d'un système de résistances et de potentiomètres; le terme qui contient Γ est initialement inconnu, mais il est facile d'en avoir une valeur approchée, ce qui ramène l'équation (1) au type ordinaire; on atteint la solution définitive au moyen d'approximations successives.

Deux expériences, avec et sans paroi, permettent donc de comparer le fonctionnement de la pale dans un essai de soufflerie et en fluide illimité. Remarquons que l'on peut, par des procédés analogues, justifier l'étude de l'influence du fuseau-moteur par l'introduction dans le bassin d'une seconde paroi circulaire isolante : l'interaction ainsi étudiée correspond théoriquement à un fuseau cylindrique infiniment long, c'est-à-dire pratiquement au montage type *minimum Body* utilisé en France. Nous donnerons ailleurs un compte rendu détaillé de ces expériences.

LOGIQUE SYMBOLIQUE. — *Logique adaptée aux théories quantiques.*Note ⁽¹⁾ de M^{me} **PAULETTE DESTOUCHES-FÉVRIER.**

Nous avons montré ⁽²⁾ qu'à chaque théorie physique se trouvait adaptée une logique. Les théories subjectivistes, en particulier les théories quantiques, exigent une logique particulière que nous appellerons *logique de complémentarité et subjectivité*, dont nous allons indiquer quelques traits essentiels.

L'utilisation de la théorie générale des prévisions ⁽³⁾ permet d'établir qu'à chaque énoncé p d'un résultat de mesure (proposition expérimentale de la forme : Ré mes $A = \mathcal{E}_\lambda$) correspond un ensemble E_p dans l'ensemble \mathcal{X}_0 des éléments initiaux (fonctions d'ondes initiales) et une multiplicité linéaire \mathcal{M}_p dans l'espace affine (\mathcal{Y}) (en particulier espace hilbertien des fonctions d'ondes en mécanique ondulatoire). En outre cette correspondance est telle que le calcul des propositions expérimentales admet un homomorphisme avec le calcul des multiplicités de l'espace (\mathcal{Y}) (algèbre de géométrie projective). Ceci généralise les résultats obtenus par MM. Birkhoff et von Neumann ⁽⁴⁾ pour la mécanique quantique. Aux propositions dites *exclues* correspond l'ensemble vide Λ dans \mathcal{X}_0 et la multiplicité O dans (\mathcal{Y}) . Ces propositions sont de deux types : les propositions à conséquences contradictoires, et les produits logiques de paires incomposables ⁽⁵⁾. A la négation $\sim p$ de p correspond la multiplicité $\mathcal{M}_{\sim p}$ complémentaire orthogonale de \mathcal{M}_p . Au produit logique $p \& q$ de deux propositions expérimentales p, q correspond l'intersection des multiplicités; cette intersection se réduit à O si la paire p, q est incomposable (mesures impossibles à réaliser simultanément); elle a au moins une dimension si la paire p, q est composable (mesures réalisables simultanément).

La conjonction *ou* prend deux significations distinctes : 1° *Somme logique forte* ou *mélange* $p \vee q$ signifiant que l'on a mesuré soit la grandeur A , et trouvé le résultat dans \mathcal{E}_λ , soit B et trouvé le résultat dans \mathcal{E}_μ , soit les deux si elles sont composables, et trouvé le résultat dans $\mathcal{E}_\lambda \times \mathcal{E}_\mu$, sans que l'on indique laquelle des mesures a été faite. A cette opération \vee correspond un ensemble formé par la réunion $\mathcal{M}_p \cup \mathcal{M}_q$ des multiplicités (en mécanique ondulatoire, c'est l'opération de mélange); 2° *Somme logique faible* ou *superposition* $p \vee q$. Elle prend un sens qui ne se rencontre pas dans les théories classiques; $p \vee q$ signifie que que l'on a effectué une mesure de A ou bien de B ou bien de $A \& B$ avec une imprécision qui permet d'affirmer seulement que le résultat de $A \& B$ appartient à $(\mathcal{E}_\lambda \times \mathcal{A}_B) \cup (\mathcal{A}_\lambda \times \mathcal{E}_\mu)$, en désignant par \mathcal{A}_λ et \mathcal{A}_μ les spectres de A et de B .

⁽¹⁾ Séance du 25 juin 1945.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 481.

⁽³⁾ J.-L. DESTOUCHES, *Principes fondamentaux de Physique théorique*, II.

⁽⁴⁾ *Annals of Math.*, 49, 1936, p. 823.

⁽⁵⁾ P. FÉVRIER, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 958.

A cette opération correspond l'addition $\mathfrak{M}_p \oplus \mathfrak{M}_q$, multiplicité engendrée par \mathfrak{M}_p et \mathfrak{M}_q dans (\mathfrak{Y}) (en mécanique ondulatoire c'est l'opération de superposition d'ondes à amplitudes arbitraires).

On peut aussi considérer une opération ∇ , somme logique avec exclusion. L'implication \rightarrow correspond à l'inclusion \subseteq des ensembles et multiplicités. A l'équivalence \leftrightarrow et à l'identité \equiv correspond l'égalité des multiplicités.

Ce calcul des propositions est plus faible que le calcul classique L_0 ; il constitue un *treillis* (*lattice*) par rapport aux opérations $\&$, \vee et $\&$, \vee , avec complément par la négation \sim entre $\&$ et \vee (mais pas entre $\&$ et \vee), distributivité en \vee ; l'identité modulaire est valable en \vee , mais pas la distributivité. En outre il y a des règles de composabilité (complémentarité). On peut réduire à trois opérations fondamentales, par exemple : incompatibilité \mid , \vee , \equiv . Le principe du tiers exclu est valable en \vee mais pas en \vee .

En particulier on n'a pas l'identité

$$p \& q \vee p \& \sim q \vee \sim p \& q \vee \sim p \& \sim q,$$

parce que le tiers exclu n'est pas valable en \vee , et on ne l'a pas non plus en \vee parce que la distributivité n'est pas valable en \vee . Cela signifie physiquement que, si l'on considère les mesures de deux grandeurs A, B, ou des prévisions, on ne peut affirmer, préalablement à une mesure, non seulement un des termes de la somme précédente, mais cette somme elle-même, qu'elle soit forte ou qu'elle soit faible. Cela est dû à l'impossibilité d'analyser un résultat de mesure imprécise, ou encore au fait que l'on exclurait des cas de possibilité simultanée de p et de $\sim p$, ou de q et de $\sim q$, qui sont permises par des superpositions d'ondes; la multiplicité associée à la somme précédente n'est pas l'espace entier (\mathfrak{Y}) . C'est seulement dans une théorie objectiviste que ces identités ont lieu; la validité de l'une d'elles peut donc servir de critère pour déceler une théorie de ce type.

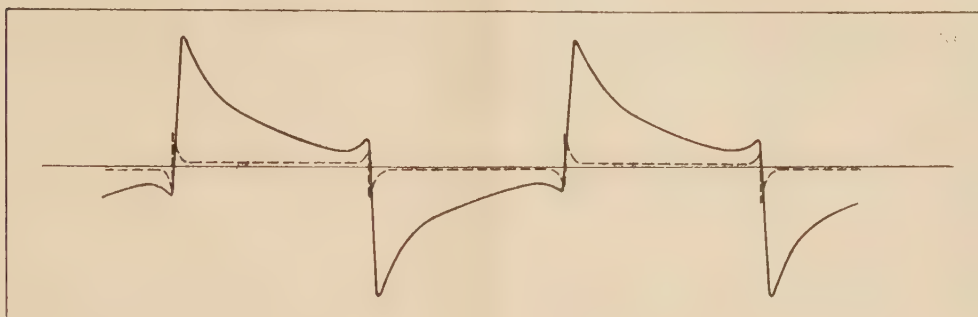
ÉLECTRICITÉ. — *Sur la tension d'étincelle en très haute fréquence.*

Note de M. STANISLAS TESZNER, présentée par M. Camille Gutton.

On sait que la tension d'une étincelle (alimentée sous une haute différence de potentiel) en courant alternatif à basse fréquence comprend, pour chaque demi-période, une légère pointe, dite de rétablissement ou de réamorçage; un palier de faible amplitude, s'étendant sur la quasi-totalité de la demi-période et une nouvelle légère pointe, dite d'extinction ou de désamorçage (voir sur la figure la courbe en trait pointillé).

Or nous avons constaté, au cours de recherches expérimentales que, lorsqu'on élève la fréquence, l'amplitude de la pointe de rétablissement et, surtout, sa durée relative croissent, celle du palier diminuant en conséquence. La courbe de la tension devient de plus en plus dissymétrique,

par rapport à l'ordonnée correspondant au quart de période; finalement, le palier disparaît complètement (voir sur la figure la courbe en trait plein). Ce phénomène est particulièrement accusé pour des étincelles à



électrodes dites froides, c'est-à-dire en l'absence complète, ou quasi complète, de l'émission thermoionique, ce qui est une condition *sine qua non* pour éviter la dégénérescence d'une étincelle en un arc. La tension équivalente de l'étincelle, c'est-à-dire la chute de tension intervenant, par exemple, dans l'amortissement d'une oscillation libre d'un circuit comprenant une étincelle, s'élève, alors, bien au delà de la tension du palier (15 à 50 volts dans l'air), pouvant, pour des fréquences de l'ordre de 100 à 1000 Mc atteindre l'ordre de grandeur de quelques centaines et même, semble-t-il, dépasser un millier de volts.

Dans la présente Note nous nous proposons d'esquisser une théorie physique de ces modifications de la courbe de tension, fort gênantes pour des applications de l'étincelle dans les circuits oscillants à très hautes fréquences.

L'existence d'un palier de tension suppose que la résistance électrique de l'étincelle varie en raison inverse du courant et que, par suite, sa section droite varie en raison directe. Cette adaptation de l'aire offerte au courant se produit sous l'effet d'un champ transversal déjà signalé par W. Rogowski ⁽¹⁾. Toutefois, pour des courants très rapidement variables, l'inertie électronique empêche une adaptation exacte.

Pour ce qui concerne la pointe d'extinction, cette inertie, retardant l'instant où l'étincelle devient instable, a un effet favorable : en effet nous avons déjà montré ⁽²⁾ que l'amplitude théorique de cette pointe est donnée par la relation

$$V = U \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right).$$

où U est l'amplitude de la tension d'alimentation du circuit et θ l'angle

⁽¹⁾ *Archiv. für Elektrotechnik*, 25, 1931, pp. 551 et suiv.

⁽²⁾ *Conf. Intern. des Grands Réseaux Électriques*, Paris, 1, 1939, rapport 127.

de déphasage de l'origine de la pointe par rapport au prochain passage par zéro du courant. On conçoit qu'en très haute fréquence, l'angle θ diminuant, l'amplitude V diminue également. D'autre part, celle-ci sera limitée par la capacité de régénération diélectrique du milieu durant le temps d'établissement de la pointe. Pratiquement, donc, la tension V ne pourra pas dépasser ici la tension minimum d'amorçage, soit dans l'air environ 350 volts.

Il en est tout autrement pour la pointe de rétablissement de la tension. Une analyse du problème nous a conduit à ce sujet aux conclusions suivantes :

Pour que l'étincelle puisse se rétablir avec un courant ayant changé de sens, il faudra que : 1° le champ préexistant, développé entre l'écran des ions positifs et l'ancienne cathode devenue l'anode, champ qui repousse les électrons, soit *compensé*; 2° les électrons se trouvant derrière le rideau ionique soient *attirés* à l'anode, sous l'effet d'un champ complémentaire qui devra être *développé*; 3° à la nouvelle cathode, un champ suffisant pour assurer la formation extrêmement rapide d'une nouvelle avalanche électronique en sens opposé au précédent soit *créé*. La tension résultante de la pointe peut dépasser très sensiblement 1000 volts. De ces trois composantes, indiquées ci-dessus, si la première semble fixe, la troisième paraît croître avec la fréquence du courant, tendant toutefois asymptotiquement vers une valeur limite, tandis que la deuxième semble croître sans aucune limitation, tout particulièrement pour les très hautes valeurs de la fréquence du courant.

Les conséquences de ces phénomènes se conçoivent facilement. Avec l'augmentation de l'amplitude de la pointe de rétablissement, la durée de rajustement à la tension du palier croîtra également, dans une certaine mesure, du fait de l'inertie électronique, dont on a déjà ci-dessus signalé l'effet. Cet accroissement se fera d'autant plus sentir que la durée de la demi-période sera plus courte, et l'on comprend, ainsi, le mécanisme par lequel, pour de très hautes fréquences, la tension du palier pourra ne plus être atteinte et la tension équivalente de l'étincelle s'élever jusqu'à des valeurs *a priori* insoupçonnées.

On remarque l'importance que jouent, dans ce processus, les phénomènes de rétablissement de la tension. Nous essayerons de les analyser plus en détail et d'apporter, à ce sujet, quelques précisions quantitatives.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mobilité et hydratation des ions; viscosité des solutions salines*. Note de M. **EUGÈNE DARMOIS**, présentée par M. Camille Gutton.

I. J'ai indiqué ⁽¹⁾ une méthode qui permet de calculer l'hydratation des ions en solution infiniment étendue; j'en rappelle le principe. A l'aide de la

⁽¹⁾ *J. de Phys.*, 2, 1941, pp. 2-11.

mobilité de l'ion à la dilution infinie et en admettant la formule de Stokes, on calcule le rayon r_s de l'ion, puis son volume v_s . L'emploi des densités des solutions salines permet d'autre part de calculer le volume occupé en solution infiniment étendue par une molécule d'un sel; ce volume est la somme des volumes des ions; on peut ainsi dresser une table des volumes *apparents* des ions en solution. Si v_a est ce volume, on démontre que $v_s - v_a$ est le volume de l'eau fixée par l'ion. En évaluant les volumes en \AA^3 (Angström cubes), $(v_s - v_a)/30$ est le nombre des molécules d'eau fixées par l'ion. Pour Cl^3La , par exemple, on trouve à 25°, $\Lambda_\infty = 145,6$, ce qui donne pour 1/3 La la mobilité 70,2. La formule de Stokes donne ensuite $r_s = 3,90 \text{ \AA}$, soit $v_s = 248,2 \text{ \AA}^3$. D'autre part les densités de $(\text{NO}_3)^3\text{La}$ permettent de trouver $v_a = -112$. La formule ci-dessus fixe alors l'hydratation à $12\text{H}_2\text{O}$. On trouve de même $8\text{H}_2\text{O}$ pour Co^{+++} , $30\text{H}_2\text{O}$ pour Al^{+++} etc.

Pour rendre compte de l'architecture de l'ion La^{+++} , $12\text{H}_2\text{O}$, on est amené à disposer, suivant une disposition dodécaédrique, 12 sphères tangentes de rayon R_0 (rayon de la molécule d'eau) autour d'une sphère de rayon r (rayon cristallin de l'ion La^{+++}). On trouve facilement que les centres des 12 sphères sont sur une sphère de rayon R , avec $R^2 = R_0^2[(5 + \sqrt{5})/2] = 3,618 R_0^2$ ou $R = 1,904 R_0$. Une sphère de rayon R_0 touche 5 sphères analogues et la sphère de rayon r . On a aussi $r = R - R_0 = 0,904 R_0$. Si l'on prend $R_0 = 1,38 \text{ \AA}$, cela donne $r = 1,24 \text{ \AA}$; or le rayon r est de $1,22 \text{ \AA}$. L'enveloppe extérieure du paquet de sphères a comme rayon $R + R_0 = 2,904 R_0 = 4,0 \text{ \AA}$, nombre assez voisin de 3,90 pour qu'on puisse réaliser l'arrangement en question en déformant légèrement les molécules d'eau. Des considérations analogues s'appliquent aux autres ions hydratés.

Le volume déduit de la formule de Stokes représente donc le volume réellement occupé par l'ion en solution; il en résulte que la formule de Stokes s'applique aux ions hydratés.

II. Un certain nombre d'ions donnent des volumes *de Stokes* inférieurs à leur volume cristallin; c'est le cas pour K, Rb, Cs, Cl, Br, I etc. Ces ions, bien que sphériques, n'obéissent pas à la formule de Stokes. L'écart à la loi de Stokes peut être rendu très sensible en usant d'un procédé graphique; on représente un ion par deux coordonnées, son rayon r_s et son rayon *cristallin* r_c . Les ions hydratés se placent d'un côté de la bissectrice $r_s = r_c$, les ions qui s'écartent de la loi de Stokes sont de l'autre côté; l'écart avec la bissectrice croît avec l'hydratation pour les premiers; pour les autres, l'écart augmente dans les séries lyotropiques. On constate que l'écart à la loi de Stokes est plus grand, à r_c égal, pour un ion monovalent négatif que pour un ion positif. On ne peut donc pas supposer, comme l'ont fait certains auteurs, que cet écart tient uniquement à la structure discontinue de l'eau et à la petitesse des ions. Cette cause d'écart n'est pas unique; la charge de l'ion intervient. Nous avons donc supposé que l'écart à la loi de Stokes tient à ce que l'ion n'est pas *mouillé* par

l'eau. Une particule sphérique de rayon r présente, par rapport à la loi de Stokes, un écart de la forme $f(r)$, où f tend vers zéro pour r assez grand; l'écart $f(r)$ est indépendant de la charge. En plus, quand la particule est chargée, son champ, insuffisant pour lier l'eau d'une façon permanente, est suffisant pour changer, autour de la particule, la coordinence de l'eau. Un ion de rayon r sera plus mouillé qu'une particule non chargée. En exprimant l'écart à la loi de Stokes par la différence $r_c - r_s$, on peut obtenir la forme de la fonction $f(r)$. On constate ainsi que les particules non chargées suivent la loi de Stokes à partir de $r = 3,4 \text{ \AA}$, les ions monovalents positifs et négatifs à partir de $r = 2,8 \text{ \AA}$, les ions divalents à partir de $r = 2,2 \text{ \AA}$. La différence entre les ions $+$ et $-$ s'explique par la position du dipôle de l'eau, plus éloigné d'un cation que d'un anion.

III. Depuis les premières mesures de Poiseuille (1847), la viscosité des solutions salines a fait l'objet de nombreux travaux. La première théorie sérieuse est celle de Falkenhagen ⁽²⁾, qui applique à cette question les principes de Debye et Hückel. Si η est la viscosité de la solution de concentration molaire γ , η_0 la viscosité de l'eau, on prévoit pour γ très petit une expression de la forme $(1 - \eta)/\eta_0 = A\sqrt{\gamma}$. Un assez grand nombre de mesures ont été faites pour vérifier cette expression. Si l'on porte $(1 - \eta)/\eta_0$ en fonction de $\sqrt{\gamma}$, on obtient une courbe de forme parabolique $y = A\sqrt{\gamma} + B\gamma + \dots$

La formule de Falkenhagen donne le terme A ; elle ne donne aucun renseignement sur B , qui est nettement plus grand que A . Exemple, $\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^4$, $A = 0,037$, $B = 0,366$. L'explication du terme B nous semble devoir être donnée par la théorie qu'Einstein a publiée en 1906 ⁽³⁾: une dispersion de sphères dans un liquide de viscosité η_0 possède une viscosité donnée par $(1 - \eta)/\eta_0 = 2,5\varphi$, où φ est le rapport des volumes de la substance dispersée et du solvant. La formule d'Einstein n'a été appliquée jusqu'ici qu'aux colloïdes, pour lesquels la dimension des particules était nettement plus grande que celle des molécules du solvant. D'après ce que nous disons ci-dessus, elle doit être applicable aux ions qui suivent la loi de Stokes. On vérifie de suite qu'elle donne bien un terme $B\gamma$; si l'on évalue les volumes des ions en \AA^3 , on trouve $B = 0,0015v$, où v est le volume total des ions d'une molécule. Pour $(\text{SO}_4)^3\text{Cr}^2$, jusqu'à $\gamma = 0,0015$, on trouve $B = 0,36$; d'autre part $v = 246$, le calcul de B donne $0,37$. Pour $[\text{Fe}(\text{CN})^6]^2\text{Ca}^3$, on trouve de même $B_{\text{exp}} = 1,13$ et $B_{\text{calc}} = 1,04$. Si l'on tient compte de ce que les deux formules de Falkenhagen et Einstein ne représentent que les premiers termes d'un développement, il est très probable que notre supposition est correcte.

⁽²⁾ *Electrolytes*, Paris, 1934.

⁽³⁾ *Ann. Physik*, 19, 1906, p. 289; 34, 1911, p. 591.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rôle de la constante diélectrique dans la chromatographie par élution fractionnée.* Note ⁽¹⁾ de MM. JEAN JACQUES et JEAN-PAUL MATHIEU, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthode de chromatographie par élution fractionnée (*Durchlaufmethode*) a été imaginée et utilisée couramment par Reichstein et son école ⁽²⁾, qui emploient une série de solvants dont la nature et l'ordre semblent fixés empiriquement de façon immuable, d'après leur pouvoir éluant croissant : hexane ou éther de pétrole, benzène, éther, chloroforme, acétate d'éthyle, acétone, alcool méthylique. Nous avons remarqué que l'ordre précédent est aussi celui de l'accroissement de la constante diélectrique ϵ .

Cette remarque nous a conduits à étudier l'adsorption par l'alumine de corps solides (benzophénone, anthracène) dissous dans les solvants précédents et dans quelques autres (dichloréthane, butanol-2, éthanol) que nous avons fait figurer dans le tableau ci-joint.

Solvant.	C^6H^{14} .	C^6H^6 .	$(C^2H^5)^2O$.	$CHCl^3$.	$C^2H^4Cl^2$.	C^4H^9OH .	$(CH^3)^2CO$.	C^2H^5OH .	CH^3OH
ϵ	1,88	2,29	4,37	5,2	10,4	15,5	21,5	26	31,2
μ . 10^{18} ..	0	0	1,13	0,99	1,27	1,65	2,90	1,70	1,67
α . 10^{24} ..	12	10	8,8	8,3	9,6	»	6,3	»	3,2

Nous avons également étudié l'adsorption de mélanges de solvants. Les résultats de nos expériences permettent d'énoncer les propositions suivantes :

1° *Dans un mélange binaire* (comprenant deux liquides ou un solide et un liquide) *le constituant le plus adsorbé est celui dont la constante diélectrique est la plus élevée.* Nous avons vérifié cette règle sur les mélanges suivants : $C^6H^{14} + CHCl^3$; $CHCl^3 + CH^3OH$; $C^2H^4Cl^2 + C^4H^9OH$; $C^6H^6 + CHCl^3$; $C^6H^6 + (CH^3)^2CO$; $C^6H^6 + C^2H^5OH$; benzophénone ($\epsilon = 13,3$) dans C^6H^6 , $CHCl^3$, $C^2H^4Cl^2$, C^4H^9OH , $(CH^3)^2CO$.

2° *Dans les mélanges binaires* (ϵ_1 , ϵ_2) *dont l'un des constituants reste le même, la quantité adsorbée du constituant de plus forte constante diélectrique croît avec la différence* $|\epsilon_1 - \epsilon_2|$. Nous avons éprouvé cette proposition dans les cas rapportés ci-dessus, en faisant varier la nature du constituant le plus adsorbé ou le moins adsorbé.

3° *Dans les mélanges ternaires, c'est encore le constituant de plus forte constante diélectrique qui est toujours le plus adsorbé.* Cette règle a été vérifiée pour des mélanges benzophénone + acétone + benzène, les proportions des deux liquides variant de façon que leur mélange ait une constante diélectrique supérieure ou inférieure à celle du solide.

On peut tirer des propositions précédentes les conséquences pratiques qui suivent :

⁽¹⁾ Séance du 6 août 1945.

⁽²⁾ *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 1387 et, *passim*, depuis 1938.

1° Il est possible de se laisser guider par les valeurs des constantes diélectriques pour accroître la gamme des éluants et réaliser ainsi des séparations plus serrées.

2° L'éluion par un mélange de solvants n'a de sens que si les constantes diélectriques des constituants sont séparément inférieures à celle du corps à éluer. Cela résulte de la troisième proposition énoncée.

3° Il convient d'éviter l'emploi des solvants susceptibles de subir une altération fournissant un mélange de corps de constantes diélectriques très différentes. L'expérience nous a montré qu'en particulier l'acétate d'éthyle subit, par passage sur l'alumine, une modification qui accroît son pouvoir éluant, vraisemblablement par formation de petites quantités d'alcool, ainsi que le montre la diminution de l'indice de réfraction.

La relation entre l'adsorption et la constante diélectrique explique en outre un grand nombre d'observations déjà connues (³), influence des groupes hydroxyles, de l'estérification et de l'accumulation des doubles liaisons.

On s'attendrait à ce que le mécanisme moléculaire des phénomènes observés fit intervenir le moment électrique μ (⁴) ou la polarisabilité α des molécules. Le tableau montre cependant que l'adsorption ne varie pas régulièrement en même temps que les valeurs de μ ou de α . Les écarts ont lieu pour des composés hydroxylés (ici, des alcools), chez lesquels il existe des associations moléculaires qui permettent d'expliquer les phénomènes observés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La théorie des molécules encagées et la conductibilité thermique des liquides*. Note (¹) de M. **ANDRÉ FOURNIER**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La théorie actuelle des liquides considère chaque molécule comme enfermée dans une cage constituée par les molécules voisines, d'où elle ne peut s'échapper que difficilement. Énergétiquement, elle est dans un trou de potentiel; soit q la hauteur des parois. A l'intérieur de sa cage, la molécule effectue un mouvement intermédiaire entre l'oscillation harmonique de l'état solide et la translation entre chocs de l'état gazeux, le trou de potentiel ayant une forme intermédiaire entre le trou parabolique et le trou rectangulaire. Assimilons ce mouvement à un mouvement périodique de fréquence ν et de vitesse moyenne v ; nous pouvons définir un libre parcours moyen l par la relation $v = 2\nu l$, le centre de la molécule abordant les parois du trou 2ν fois par seconde, sans que nous considérions ces tentatives de sortie, sans transfert de quantité de mouvement ni d'énergie, comme des chocs contre les molécules voisines. Il est justifié de prendre pour v

(³) E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim.*, **6**, 1939, p. 897.

(⁴) R. T. ARNOLD, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1939, p. 1611.

(¹) Séance du 30 juillet 1945.

la vitesse moyenne d'agitation thermique de l'état gazeux, donnée par $m\bar{v}^2 = 3kT$ (notations habituelles), puisque à l'état solide la vitesse quadratique moyenne a aussi la même valeur $\bar{v}^2 = v_0^2/2$, v_0 étant la vitesse maximum du mouvement harmonique donnée par $m\bar{v}_0^2 = 6kT$. On est conduit ⁽²⁾ à admettre pour l des valeurs nettement plus petites que $L - 2r$ (L , distance moyenne des molécules; r , leur rayon). Cela se conçoit qualitativement d'après la forme du trou de potentiel, la limite $l = (3/4)(L - 2r)$ étant atteinte pour un trou rectangulaire.

Sur 2ν tentatives de sortie par seconde, f sont efficaces; la molécule fait alors un saut de longueur moyenne L ; $f = 2\nu \exp(-q/kT)$. On en déduit le coefficient de self-diffusion

$$D = \frac{1}{6} f L^2 = \frac{1}{3} \nu L^2 \exp\left(-\frac{q}{kT}\right).$$

Dans certains problèmes, la molécule se trouve dans un gradient (de vitesse pour la viscosité, de température pour la conductibilité thermique, de potentiel électrique pour la mobilité des ions électrolytiques); à la hauteur q de la barrière de potentiel se superpose un terme correctif qui l'abaisse d'un côté et l'élève de l'autre. Dans le sens du gradient, le nombre de sauts par seconde est alors

$$f^+ = \frac{\nu}{3} \exp\left(\frac{-q + \frac{\varepsilon}{2}}{kT}\right)$$

et dans le sens contraire, l'expression analogue avec des signes moins. Le nombre de sauts responsables du transport (de quantité de mouvement, d'énergie ou de charges électriques) est alors

$$f^+ - f^- \simeq \frac{\nu}{3} \frac{\varepsilon}{kT} \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) = \frac{f}{6} \frac{\varepsilon}{kT}.$$

Avec cette analyse, Polissar ⁽³⁾ retrouve pour la mobilité U d'un ion électrolytique l'équation de Nernst, indépendamment de la formule de Stokes; et Simha ⁽⁴⁾ trouve pour le coefficient de viscosité

$$\eta = \frac{RTL^2}{V D} \quad (V, \text{ volume molaire; } R = Nk, \text{ constante molaire}).$$

Les coefficients de température de ces différentes grandeurs (D , U , η) peuvent aider à déterminer les paramètres q , l , ν . Le coefficient $d\nu/\nu dT$ dépendra de la forme de potentiel choisie. Avec notre représentation simplifiée

⁽²⁾ A. FOURNIER, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1944.

⁽³⁾ *J. Chem. Phys.*, **6**, 1938, p. 833.

⁽⁴⁾ *J. Chem. Phys.*, **7**, 1939, p. 103.

et l'hypothèse que l varie comme $L - 2r$,

$$\frac{dv}{v dt} = \frac{dv}{v dT} \quad \frac{dl}{l dT} = \frac{1}{2T} - \beta \frac{1}{l}$$

(3β , coefficient de dilatation du liquide).

Appliquons la même analyse à la conductibilité thermique; $\varepsilon = mc_v \Delta T$ (c_v , chaleur spécifique; ΔT , variation de température pour la distance L). Chaque molécule qui saute transporte l'énergie $mc_v T$. Le transport d'énergie par seconde et par unité de surface est donc

$$W = nL \frac{f}{6} \frac{mc_v \Delta T}{kT} mc_v T$$

(n , nombre de molécules par unité de volume), et l'expression du coefficient de conductibilité thermique

$$K = nL^2 \frac{f}{6} \frac{mc_v}{kT} mc_v T = nD \frac{mc_v}{kT} mc_v T$$

ou, en introduisant la capacité calorifique molaire C_v ,

$$K = \frac{DC_v^2}{VR} = \frac{C_v^2}{V^2} \frac{L^2 T}{\eta}.$$

10^{-3} watt/cm/deg.	H ² O.	C ² H ⁵ OH.	CH ³ OH.	C ⁶ H ⁶ .	CS ² .
K calculé (à 20° C.).	6,2	1,6	2,3	1,9	1,3
» observé.	5,9	1,8	2,1	1,7	1,6

Les nombres du tableau ont été calculés à partir du coefficient de viscosité, de la masse spécifique, de la chaleur spécifique à pression constante, et des coefficients de dilatation et de compressibilité, avec $NL^3 = V\sqrt{2}$, coefficient qui correspondrait à une structure quasi cristalline plus dense qu'elle n'est réellement dans la plupart des cas. Ces résultats, qui ont l'avantage de reposer sur un schéma simple, conviennent en première approximation à des molécules de forme assez ramassée. Pour des chaînes comme la molécule d'hexane normal, la valeur calculée est environ deux fois trop petite.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du carbure de calcium sur les chlorures et les fluorures alcalinoterreux.* Note de M. MAURICE BERNARD, présentée par M. Louis Hackspill.

Le carbure de calcium est un réducteur puissant agissant sur la plupart des oxydes métalliques, comme le ferait un mélange de carbone et de calcium. Il agit également sur les halogénures mais, dans ce cas, le calcium réagit en général seul et le carbone est mis en liberté en même temps que le métal. C'est ce qui se passe avec les chlorures alcalins, comme l'ont montré Hackspill et Staeling ⁽¹⁾



⁽¹⁾ L. HACKSPILL, *Comptes rendus*, **141**, 1905, p. 106; L. HACKSPILL et STAEILING, *Bull. Soc. Chim.*, **15**, 1914, p. 532.

Dans le vide et vers 800°, le métal volatil M distille et l'on peut l'obtenir avec un rendement de 95 % à condition d'utiliser un excès de carbure.

P. Rémy-Gennété réalisa la même réaction ⁽²⁾ avec un halogénure alcalinoterreux et, chauffant vers 1400° au four Chaudron, sous vide, un mélange de C²Ca et Cl²Ba, obtint un alliage métallique de baryum contenant environ 5 % de calcium.

Nous avons confirmé les résultats de Rémy-Gennété en ce qui concerne le baryum, avec la réaction



et nous les avons étendus au strontium suivant la réaction



Mais ces réactions sont limitées par la volatilité des chlorures alcalino-terreux aux températures utilisées et une grande partie échappe à la réaction. Nous leur avons donc substitué, pour augmenter le rendement, les fluorures correspondants, moins volatils, et obtenu les métaux alcalino-terreux au moyen des deux réactions



A cet effet nous utilisons un dispositif dérivé de celui de A. Guntz ⁽³⁾ et dont le principe est de condenser le métal qui distille dans le vide sur un tube d'acier parcouru par un courant d'eau froide. Le chauffage est effectué par un générateur à courants de haute fréquence d'une puissance de 5 kW qui induit des courants de Foucault dans le creuset en graphite où se fait la réaction. La température est mesurée au moyen d'un pyromètre optique par visée d'un fond du creuset.

1°. *Essais avec les chlorures.* — 14^g de Cl²Ba fondu et pulvérisé sont mélangés à 10^g de C²Ca, soit un pourcentage double environ de celui correspondant à la réaction. Après une chauffe de 2 heures à 1300° (les températures indiquées sont les températures lues sans corrections), nous obtenons environ 4^g de métal titrant 4 % de calcium (rendement approximatif 30 %).

Nous avons fait des essais analogues avec du Cl²Sr. Ayant au départ 10^g de Cl²Sr et 10^g de C²Ca, nous obtenons un dépôt d'environ 3^g de métal titrant 5 à 6 % de calcium.

2° *Essais avec les fluorures.* — Opérant avec 20^g de F²Ba, soigneusement

(2) P. RÉMY-GENNÉTÉ, *Thèse*, Paris, 1933.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, (10), 8, 1907, p. 439.

desséchés à chaud et 10^5 de C^2Ca (proportions sensiblement stœchiométriques), nous obtenons environ 7% de métal titrant 6 à 7 % de calcium après une chauffe de 2 heures à 1400° (rendement 50 % environ). Dans les mêmes conditions, en faisant réagir 10^5 de C^2Ca sur 20^5 de F^2Sr sec, nous obtenons 6% environ de strontium contenant 7 à 8 % de calcium.

En résumé il semble qu'il y ait avantage à préparer le baryum et le strontium à partir de leurs fluorures respectifs, sels beaucoup plus faciles à obtenir à l'état de pureté que les oxydes et moins volatils que les chlorures.

Le carbure de calcium s'est révélé, une fois de plus, comme un réducteur remarquable. Le chauffage par induction donne de bons résultats avec un appareil qui, dans son ensemble, est semblable à celui utilisé par A. Guntz et n'en diffère que par le mode de chauffage.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Une théorie quantique de l'hydrogénation des molécules aromatiques.* Note ⁽¹⁾ de M^{me} ALBERTE PULLMAN et M. RAYMOND DAUDEL.

Nous avons supposé ⁽²⁾ qu'en général les molécules s'additionnent sur les liaisons très chargées des composés organiques ou sur un ensemble de deux sommets chargés, alors que les atomes libres ne peuvent se fixer que sur les sommets actifs.

Cette hypothèse permet de prévoir quel doit être le résultat de l'hydrogénation des molécules aromatiques, selon le réactif hydrogénant employé. Nous le montrerons ici dans deux cas : celui du benzène et celui du naphthalène.

1° L'hydrogénation du benzène par l'hydrogène moléculaire conduit au cyclohexane, sans qu'il soit possible d'arrêter l'hydrogénation à un stade moins avancé. Nous expliquons ce fait de la façon suivante. Le benzène possède six liaisons du type : $\bigcirc \text{---} \bigcirc$. L'hydrogénation ne pourra donc être réalisée que dans des conditions assez énergiques. La première molécule H^2 se fixera sur une quelconque des six liaisons et donnera le dihydrobenzène (1).

Possédant deux liaisons plus chargées que celles du benzène et se trouvant constitué dans un milieu capable d'hydrogéner le benzène, il est normal que ce corps ne puisse être isolé et soit complètement hydrogéné.

2° Étudions de la même façon le cas du naphthalène. Celui-ci possède quatre sommets actifs (les sommets α de charge 0,087 e) et quatre liaisons très chargées (les liaisons $\alpha\beta$) ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Séance du 9 juillet 1945.

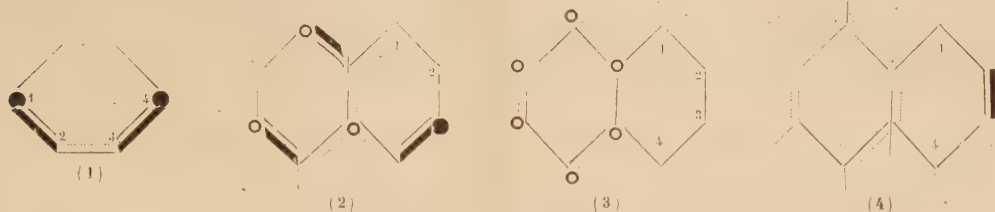
⁽²⁾ *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 201.

⁽³⁾ R. DAUDEL et A. PULLMAN, *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 888.

On peut donc imaginer deux modes d'action de l'*hydrogène moléculaire* sur le naphthalène.

a. La première molécule H^2 se fixe sur une des liaisons $\alpha\beta$. On obtient le 1.2-dihydronaphtalène (2).

Possédant une liaison plus chargée que les liaisons $\alpha\beta$ naphthaléniques,



ce corps ne peut être isolé. Cette liaison doit, en effet, se saturer immédiatement en donnant le 1.2.3.4-tétrahydronaphtalène (3).

On obtient ainsi un corps moins hydrogénable que le naphthalène. On doit donc pouvoir s'arrêter à ce stade; on sait, en effet, qu'on prépare ainsi la tétraline. Une hydrogénation plus poussée donnera directement la décaline pour des raisons analogues à celles invoquées précédemment pour comprendre l'hydrogénation du benzène.

b. On peut aussi supposer que la première molécule H^2 se fixe sur l'ensemble de deux sommets actifs en 1.4. On obtient alors le 1.4-dihydronaphtalène qui se trouve posséder, lui aussi, une liaison plus hydrogénable que les liaisons naphthaléniques. Les conclusions pratiques sont donc ici les mêmes que précédemment. On ne peut donc pas choisir entre les deux hypothèses qui correspondent à deux processus possibles qui se réalisent peut-être concurremment.

Dans le cas de l'hydrogène naissant, on ne peut imaginer, par contre, qu'un seul processus. L'hydrogène atomique (alcool et sodium, etc.) se fixera, au contraire, aux sommets les plus chargés. Les deux premiers atomes se fixeront donc en 1.4 (les positions 1.8 et 1.5 étant, de toute évidence, instables). On obtiendra donc le 1.4-dihydronaphtalène (4) dont les sommets de charge 0,076 e sont moins chargés, donc moins hydrogénables que ceux du naphthalène; on pourra donc s'arrêter à ce stade. Remarquons que l'énergie de résonance du 1.4-dihydronaphtalène, évaluée par notre méthode du minimum ⁽⁴⁾, est de 1,76 eV, alors que celle du composé 1.2-hydrogéné est de 2,08 eV. On doit donc s'attendre à une isomérisation aisée du composé 1.4 dans le composé 1.2. C'est effectivement ce que l'on observe.

On voit qu'ici l'accord entre la théorie quantique et l'expérience paraît

(⁴) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 247.

complet, malgré la complexité des faits. Il est bien évident que dans chaque cas particulier il faudra, pour utiliser cette méthode, prendre les nombreuses précautions qui s'imposent toujours en chimie théorique.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la synthèse du méthanal par oxydation ménagée du méthane par l'air à la pression atmosphérique. Destruction du méthanal et interprétation des caractères expérimentaux de la réaction globale.* Note de MM. MARCEL PATRY et PIERRE MONCEAUX.

Deux réactions participent dans les conditions de nos essais à la destruction du formol :

- 1° la dissociation suivant $\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}^2$;
- 2° l'oxydation suivant $\text{HCHO} + \text{O}^2 \rightarrow \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Nous avons étudié indépendamment ces deux réactions en utilisant successivement des mélanges air-méthanal et azote-méthanal, dont la concentration en méthanal, 0,1 à 0,2 %, était tout à fait du même ordre de grandeur que dans les réactions de synthèse étudiées dans une Note précédente (1).

Toutes choses égales d'ailleurs, nous avons tout d'abord constaté que la décomposition était à peine plus forte dans le cas des mélanges air-méthanal que dans celui des mélanges azote-méthanal. Par exemple, pour un temps de contact de 0,6 à 700°, 77 % du formol sont décomposés en présence d'azote et 81 % en présence d'air. La destruction par oxydation est donc négligeable devant la décomposition thermique. Nous nous sommes limités, par suite, à étudier systématiquement ce dernier phénomène.

Le tableau ci-dessous représente quelques-uns des résultats obtenus avec un tube à réaction en quartz opaque, de 11^{mm} de diamètre intérieur et de 175^{cm} de volume utile, pour des températures de 575, 700 et 850°.

	575°.				700°.				850°.			
Temps de contact.	0"35	0"7	1"75	3"5	0"3	0"6	0"8	2"4	0"2	0"4	0"8	1"6
% de HCHO détruit	2,4	3	7	18,8	86	91	93,5	100	96	98,5	99	100

L'examen de ce tableau nous montre que, au-dessous de 600°, la réaction est très lente. A 700° au contraire, la réaction devient très rapide, puisque pour un temps de contact de 0,5 seconde, 90 % du formol se trouve décomposé.

Interprétation des résultats obtenus pour la réaction globale. — Les phénomènes de destruction du formol ne sont pas susceptibles, à eux seuls, d'expliquer les particularités des résultats que nous avons précédemment

(1) M. PATRY et P. MONCEAUX, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 259.

indiqués (¹). Ceux-ci trouvent au contraire très facilement leur explication si l'on tient compte de la consommation d'oxygène résultant des réactions de combustion et de conversion.

Une étude cinétique complète, conduisant à une loi générale formelle de la réaction de formation de méthanal, est impossible, vu la complexité du phénomène global. D'après Audibert (²) l'ordre de la réaction, de formation du méthanal par rapport à l'oxygène est positif et égal à $3/2$, du moins dans le cas de réactions ayant lieu dans des tubes de diamètre suffisamment grand (supérieur à 15^{mm}).

Nous avons cherché de notre côté à déterminer l'ordre de cette réaction. La grosse difficulté réside dans le fait que pour un mélange donné les concentrations en méthane et oxygène varient simultanément et assez rapidement avec le temps.

Pour les mélanges réactionnels renfermant moins de 30 % de méthane, la consommation de ce dernier réactif est cependant toujours plus faible que celle d'oxygène. En la négligeant, on peut, d'une façon très grossièrement approchée, calculer l'ordre par rapport à l'oxygène. Nous avons calculé ainsi pour différentes concentrations initiales en oxygène l'ordre de la réaction pour chaque expérience considérée séparément. Le calcul a été fait par la méthode différentielle graphique de Letort (³).

Nous avons trouvé ainsi que l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène était toujours positif et compris entre 1 et 2. La vitesse de cette réaction est donc, aux températures supérieures à 600° , une fonction rapidement décroissante du temps de contact. Par contre, la décomposition thermique du formol est indépendante, comme nous l'avons montré, du taux d'oxygène présent dans le mélange. Les résultats obtenus résultent directement de ces considérations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation directe du phénol par le cyclohexène à basse température en présence de fluorure de bore. Réarrangement des oxydes de cyclohexyle et de phényle ou de crésyle.* Note de MM. HENRI LEFEBVRE et ÉMILE LEVAS, présentée par M. Marcel Delépine.

I. *Condensation cyclohexène et phénol à basse température.* — Nous avons étudié (¹) l'alcoylation directe du phénol et des crésols par le cyclohexène en présence de BF_3 . Tandis qu'avec les crésols nous avons formé, suivant la température de condensation, soit les oxydes mixtes, soit des cyclohexylcrésols, les divers essais effectués avec le phénol ordinaire n'avaient

(²) *Ann. Min. et Carb.*, 14^e série, 2, 1943, p. 33.

(³) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1042.

(¹) *Comptes rendus*, 220, 1945, pp. 782 et 826.

jamais permis d'obtenir que des cyclohexylphénols; aucune formation d'oxyde de phényle et de cyclohexyle n'avait pu alors être mise en évidence. Cependant nous avons depuis préparé cet oxyde avec un bon rendement en réalisant la condensation vers 0° .

Mode opératoire. — A 94° (une molécule) de phénol ayant dissous 6° environ de BF_3 , on ajoute 100^{cm^3} de benzène. Au mélange plongé dans un bain de glace et sel, et fortement agité, on ajoute lentement 41° ($0^{\text{mol}},5$) de cyclohexène à une vitesse telle que la température reste comprise entre -2° et $+2^{\circ}$. Après introduction de tout le cyclohexène, on continue l'agitation pendant 40 minutes, puis on additionne d'eau glacée pour détruire le BF_3 , et on laisse le mélange revenir à la température ordinaire. On sépare la solution benzénique et l'on chasse le solvant. Le résidu est traité par une solution de HOK à 20 % qui sépare l'éther-oxyde de l'excès de phénol et des monocyclohexylphénols formés. Les deux couches sont analysées suivant les méthodes générales.

En opérant comme il vient d'être indiqué, on obtient un rendement de 61 % en oxyde de phényle et de cyclohexyle (liquide incolore; É_{15} 128-128,5; d_4^{22} 0,999; n_D^{22} 1,520; R. M. calculée 53,46, trouvée 53,55), et un rendement de 14,3 % en monocyclohexylphénols renfermant 80 % d'isomère *ortho* et 20 % de *para*. De la partie insoluble dans HOK on a pu en outre isoler un oxyde de *cyclohexylphényle et de cyclohexyle* $\text{C}^6\text{H}^{11}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{O}-\text{C}^6\text{H}^{11}$: liquide incolore, visqueux, non encore décrit; É_{15} 206-210; rendement 9,5 % (6° dans l'opération décrite plus haut). La condensation directe du phénol et du cyclohexène à basse température constitue donc une méthode pratique de préparation de l'oxyde $\text{C}^6\text{H}^5-\text{O}-\text{C}^6\text{H}^{11}$. Celui-ci n'avait pu être obtenu antérieurement que par des procédés plus compliqués, par exemple en faisant agir l'iodobenzène sur le dérivé potassé du cyclohexanol ⁽²⁾ (rendement 65 %).

II. *Réarrangement des oxydes d'aryle et de cyclohexyle.* — Depuis que Claisen a montré que les éthers allyliques des phénols s'isomérisent par chauffage en C-allylphénols, un certain nombre de travaux ont été consacrés au réarrangement de certains éthers-oxydes phénoliques en phénols alcoylés, soit par simple action de la chaleur, soit en présence de divers catalyseurs. Parmi les oxydes d'aryle et de cyclohexyle, seul $\text{C}^6\text{H}^5-\text{O}-\text{C}^6\text{H}^{11}$ a été étudié de ce point de vue. Skraup et Beifuss ⁽²⁾ opéraient son réarrangement par surchauffage, et N. I. Kurssanow ⁽³⁾ en présence de ClH . Nous avons étudié le réarrangement par BF_3 de ce même oxyde et de deux de ses homologues en opérant selon deux modes différents.

Première méthode. — Dans 25° d'éther-oxyde pris à la température ordinaire, on fait arriver un courant de BF_3 que l'on interrompt après une élévation de température d'une quinzaine de degrés (la quantité de BF_3 absorbée est de l'ordre du gramme). On agite; la

⁽²⁾ S. SKRAUP et W. BEIFUSS, *Ber. d. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 1070.

⁽³⁾ J. Soc. Physico-chim. russe, 48, 1916, p. 1172.

température monte graduellement jusque vers 50°, et tout à coup une réaction très vive se déclenche, la masse bouillonne en abandonnant le BF³ dissous, et la température monte en flèche jusque vers 125°, puis redescend. Après complet refroidissement on traite le mélange rougeâtre et visqueux obtenu par 150^{cm}³ de NaOH à 10 % qui dissout les monocyclohexylphénols et laisse une couche insoluble de polycyclohexylphénols. On ne retrouve plus d'éther non réarrangé.

Résultats. — *a.* Oxyde de phényle et cyclohexyle : du produit du réarrangement de 25^g d'oxyde nous avons pu isoler 3^g,5 de phénol, 8^g,6 de monocyclohexylphénols (rendement par rapport à l'éther initial : 34,5 %) renfermant 18,5 % de *p*-cyclohexylphénol et 81,5 % d'*ortho*, et 6^g,2 de dicyclohexylphénol. Il se forme également un peu de produits de condensation supérieure.

b. Oxyde d'*ortho*-crésyle et de cyclohexyle : 25^g donnèrent 2^g,7 d'*ortho*-crésol et 6^g,5 de monocyclohexyl-*o*-crésols (rendement 26 %). Des produits supérieurs formés, on a pu isoler 5^g,8 d'un *dicyclohexyl-o-crésol* (probablement dicyclohexyl-4.6-méthyl-2 phénol) non encore décrit : liquide incolore, très visqueux, jaunissant rapidement à l'air; $E_{17}^{230,5-234,5}$ (corrigé).

c. Oxyde de *para*-crésyle et de cyclohexyle : 25^g donnèrent 3^g,4 de *para*-crésol, 4^g,7 de monocyclohexyl-*p*-crésol (rendement 18,8 %), et des produits supérieurs.

Deuxième méthode. — On opère comme précédemment, mais dès l'addition de BF³ terminée, on refroidit le ballon sous un courant d'eau afin de ramener rapidement le mélange au voisinage de la température ordinaire; on abandonne ensuite le ballon dans l'eau froide pendant une demi-journée. De cette façon on évite la réaction violente qui, comme nous l'avons vu plus haut, se serait déclenchée si l'on avait laissé la température atteindre 50° environ. Finalement, on traite le mélange obtenu comme dans la première méthode.

Résultats. — Bien que les conditions soient beaucoup moins sévères ici que dans le premier mode opératoire, il se produit les mêmes réarrangements; en particulier, on observe encore la formation de phénol ou de crésol libre et de produits polycyclohexylés; les rendements en monocyclohexylphénols ou crésols sont sensiblement identiques.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de la Craie blanche, en place, dans l'Aber de Roscoff (Finistère).* Note de M. JACQUES BOURCART.

Dès 1881 Lebesconte ⁽¹⁾ avait observé la grande fréquence de galets de silex sur les hautes grèves des départements de la Manche et des Côtes-du-Nord; G. Pruvôt ⁽²⁾ en avait retrouvé en abondance sur le littoral du

⁽¹⁾ Bull. Soc. géol. Fr., 3^e série, 10, 1881, p. 66.

⁽²⁾ Arch. de zool. exp. et gén., 3^e série, 5, 1897, p. 511.

Finistère, à Roscoff. La récolte, par dragages, par diverses expéditions océanographiques et tout particulièrement par le *Pourquoi-Pas ?* de véritables blocs de silex non roulés, parfois même de craie, avait conduit Paul Lemoine et René Abrard ⁽³⁾ et surtout Louis Dangeard ⁽⁴⁾ à admettre que la Manche existait déjà au Crétacé et qu'elle n'était pas une « mer très récente, formée sur l'emplacement d'une ancienne vallée creusée à l'air libre ou d'une dépression tectonique et ayant séparé plus ou moins brusquement deux domaines semblables » ⁽⁵⁾.

Malgré l'abondance et la dimension des échantillons ainsi recueillis, soit sur le littoral, soit en mer, ceux-ci ne pouvaient être invoqués que comme une *présomption* en faveur de cette théorie. Une circonstance tout à fait favorable, l'ablation presque totale par la mer, cette année, du mince placage de sables marins de l'Aber de Roscoff, m'a permis d'apporter la *preuve* de l'existence *en place* de la craie blanche sur la côte cristalline bretonne.

L'Aber (le mot signifie *baie profondément enfoncée dans la côte*) débute immédiatement à l'Est de la presqu'île de Roscoff et s'étend jusqu'aux rochers granitiques de Per Haridy, rattaché à la côte, à Santec, par une unique chaîne de dunes fixées. Le prolongement vers l'Ouest de l'Aber, dont il est séparé par une petite digue, est le Marais de Santec. A l'extrémité du Nord de cette digue, à la limite même de la haute-plage et de l'estran, affleurent 3^m de craie blanche, arrasée au niveau de la plage, et contenant, soit de gros rognons, soit des plaquettes épaisses, de silex noir. Des sondages au pic permettent, sous le sable marin, les limons submergés ou l'argile bleue quaternaire de l'Aber, de prolonger la surface d'affleurement vers le Nord, presque jusqu'au granite de Per Haridy. Au contraire, vers le Sud, la craie plonge brusquement et est recouverte par 50^{cm} environ d'un gravier uniquement fait de fragments quadrangulaires de 3 à 4^{cm} de côté, de silex fortement patinés de brun. Cette formation, qui repose sur un sable très argileux, reproduit tous les caractères de l'*argile à silex* du Cotentin.

La répartition des galets, éclats et blocs de silex dans la région roscovite, peut nous permettre de restituer l'extension du gisement.

Des galets arrondis et des blocs cariés, de la dimension de deux poings au maximum, se rencontrent sur la haute grève depuis la Pointe de Blosson, à l'Est, jusqu'aux environs de Santec à l'Ouest. En 1941, j'avais recueilli, plus au large, de l'îlot de Ti Saozon jusqu'à l'écueil du Loup, des plus gros silex, analogues à ceux trouvés aujourd'hui en place, ou même des

⁽³⁾ *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4^e série, 22, 1922, pp. 3-10.

⁽⁴⁾ *Thèse*, Paris, 1929, pp. 1-295.

⁽⁵⁾ *Op. cit.*, p. 56.

blocs de craie. Le Crétacé occuperait donc l'Aber — et probablement tout le Marais de Santec — et le chenal entre l'Île de Bas et le continent. Les dragages avaient déjà montré qu'il existait au large de cette île.

La mer crétacée aurait donc occupé non seulement l'emplacement de la Manche occidentale actuelle, *mais les parties basses de la côte actuelle* : baies, chenaux etc. Les très nombreux écueils ou rochers cristallins de ce littoral le domineraient ou en émergeraient. Louis Dangeard tirait des travaux de Ferrière (6) sur le Morbraz et des siens propres dans l'estuaire du Blavet et dans le golfe normanno-breton, des conclusions analogues pour la mer éocène : « les contours de la mer lutétienne, tels qu'ils résultent de nos dragages, rappellent beaucoup ceux de la mer actuelle dans la région qui entoure la Bretagne » (7).

On peut encore faire deux autres remarques : 1° la craie est rigoureusement identique au large, ou au contact avec le Cristallin de la côte; c'est un sédiment purement pélagique. Il n'est donc pas impossible, que, comme pour le Cotentin, la transgression crétacée ait recouvert une partie de la Bretagne. Des recherches dans les sédiments meubles du continent s'imposent.

2° L'existence *en place* d'un véritable *argile à silex* permet d'interpréter facilement les zones de *silex éclatés* qui sur la Carte XV de Dangeard (7), entourent les stations où de la craie a été draguée. Ces silex ne seraient pas quaternaires, mais appartiendraient à une *argile à silex* datant probablement du Tertiaire inférieur.

BOTANIQUE. — *Sur la présence au Cameroun d'un genre Sud-africain de Pedaliaceæ.* Note (1) de M. HENRI JACQUES-FÉLIX, présentée par M. Auguste Chevalier.

L'étude d'un important herbier rassemblé par nous au Cameroun en 1939 devait combler quelques lacunes de nos connaissances sur la flore et la végétation de ce territoire. Cette étude n'est encore pas entreprise, mais des observations faites sur place nous permettent aujourd'hui de signaler quelques faits intéressants.

Comme l'on pouvait s'y attendre, la flore des hautes montagnes de la région de Dschang (Massif des Bambutos) s'identifie complètement avec celle du Mont Cameroun. Ces montagnes font en effet partie du même système et jouissent sensiblement du même climat. Elles n'atteignent cependant pas la même altitude (2600^m environ contre 4070^m); et c'est

(6) *Bull. Soc. Géol. et Minér. de Bretagne*, II, fasc. sp., 1921, p. 182.

(7) *Op. cit.*, p. 182.

(1) Séance du 16 juillet 1945.

probablement à cette particularité qu'est due l'absence dans nos récoltes de certains éléments floristiques du Mont Cameroun, tel le *Plantago palmata*, unique représentant des *Plantaginaceæ* de ce Massif. Par contre nous avons pu reconnaître en cette région la présence d'un *Podocarpus*, qui s'identifie non pas avec l'espèce insulaire de San Thomé, *P. Mannii*, mais avec une espèce répandue sur les hautes montagnes de l'Est africain, *P. milanjanus* ⁽²⁾. Si cette découverte est intéressante pour la connaissance de la répartition, déjà remarquable, des espèces de ce genre, elle n'ajoute guère à la connaissance, que nous avions déjà, de la communauté d'origine de nombreuses orophytes des différentes montagnes d'Afrique tropicale.

Le vaste plateau de l'Adamaoua paraissait *a priori* plus mystérieux. Jamais encore prospecté, s'étalant d'Ouest en Est sur toute la largeur du Cameroun, d'une altitude moyenne de 1 millier de mètres, subissant un climat nettement plus sec, on ne savait trop quelles surprises il réservait. En fait il est physionomiquement d'une grande vulgarité. On peut le décrire comme couvert d'une forêt clairière à *Lophira alata* et *Daniellia Oliveri* dont l'ombre légère permet de beaux pâturages parcourus par les troupeaux des Foulbés Bororos. Ceci dit pour l'allure générale, car il est bien certain que des éléments ne jouant aucun rôle dans le paysage pourront révéler leur intérêt au dépouillement du matériel. Parfois le relief se relève insensiblement jusqu'à dépasser 1500^m, ou encore quelques monts bien individualisés surgissent du plateau et alors réapparaissent quelques-unes des orophytes des montagnes de Dschang.

Les différentes *Pedaliaceæ* déjà connues de l'Ouest africain se rapportaient à trois genres d'une même tribu, caractérisée par un ovaire à nombreux ovules. En Afrique du Sud les genres sont plus variés, bien que comptant chacun peu d'espèces. On y trouve entre autres le genre *Linariopsis*, considéré comme monospécifique et caractérisé par deux loges ovariennes à un seul ovule. Une plante récoltée par nous dans l'Adamaoua s'y rapporte, bien qu'elle reste différente de l'espèce *L. prostata* Welw ⁽³⁾. Celle-ci, connue seulement de l'Angola, croît dans les prairies d'une altitude moyenne de 1500^m de la région d'Huilla. Notre espèce *L. Chevalieri* ⁽⁴⁾ a été récoltée dans la région de Ngaou-Ndéré vers 1200^m où elle abonde parmi les graminées. Bien que le genre doive être tenu ici pour paléoendémique,

⁽²⁾ A. CHEVALIER et H. JACQUES-FÉLIX, *Rev. bot. appl. et d'Agr. trop.*, 19, 1939, p. 411.

⁽³⁾ *Flora of Tropical Africa*, 4², p. 566.

⁽⁴⁾ Herbe vivace par la souche; plusieurs tiges dressées, s'élevant jusqu'à 40^{cm}; feuilles plus ou moins alternes vers la base, puis opposées; fleurs axillaires, subsessiles, solitaires; ovaire à 2 loges, 1 ovule par loge; fruit à 1 ou 2 graines développées, indéhiscents; pilosité générale.

Diffère de *L. prostata* par son port érigé, toutes ses parties considérablement plus développées, ses bractées filiformes, ses lobes du calice plus étroitement linéaires.

l'espèce pousse avec vigueur dans une formation vulnérable et néglige les stations mieux protégées. Son abondance est suffisante pour qu'elle ait reçu un nom des indigènes et des foubés envahisseurs ⁽⁵⁾.

Cet élément de moyenne altitude n'est pas le seul de l'Afrique occidentale qui ait une origine Sud-africaine ⁽⁶⁾. Les *Proteaceæ* nous ont fourni les genres *Protea* et *Faurea*, pour donner l'exemple le plus caractéristique. Aussi l'intérêt de signaler la présence d'un *Linariopsis* sur les hauts plateaux du Cameroun est-il autant de faire connaître un élément floristique nouveau pour le territoire que d'ajouter une nouvelle unité à une liaison peu considérable, mais déjà connue.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un alcaloïde des Quinquinas n'appartenant pas au type quinolyl-quinuclidique*. Note ⁽¹⁾ de M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

En mettant en évidence la nature indolique de la cinchonamine, nous avons démontré le premier que le type d'alcaloïde considéré dans la famille des Rubiacées comme particulier aux Cinchonées d'Afrique existe aussi dans une Cinchonée américaine, mais nous n'avions pas réussi jusqu'ici à la trouver dans un véritable *Cinchona*. L'étude que nous avons pu faire de l'aricine que Pelletier et Coriol ⁽²⁾ ont extraite en 1829 du quinquina jaune de Cuzco qu'on sait être le *Cinchona Pelletieriana* Weddell ou *Cinchona pubescens* Vahl, s. sp. *Pelletieriana* Weddell, nous a appris que cette base, quoique chimiquement bien différente de la cinchonamine, appartient comme celle-ci au type indolique et non point, comme les alcaloïdes classiques des *Cinchona*, au type quinolyl-quinuclidique.

De la nature indolique de l'aricine nous trouvons les preuves, d'une part dans quelques-unes de ses réactions colorées, d'autre part dans certains de ses produits de dégradation par la chaux sodée, enfin dans son spectre d'absorption dans l'ultraviolet.

Avec le réactif d'Ehrlich (acide chlorhydrique et *p*-diméthylamino-benzaldéhyde) et l'aricine, on obtient une coloration bleu violet ⁽³⁾ qui, après addition d'une goutte de soluté aqueux à 0,5 % de nitrite de sodium, se décolore et passe à l'orangé lavé et un peu rabattu.

Une solution de vanilline à 0,5 % dans l'alcool méthylique à 99,9, dans laquelle on a dissous de l'aricine puis ajouté de l'acide chlorhydrique,

⁽⁵⁾ *Gouboudo silal* (foubé), *anmbwéwé* (boum).

⁽⁶⁾ A. CHEVALIER, *Mém. Soc. Biogéographie*, 1928.

⁽¹⁾ Séance du 30 juillet 1945.

⁽²⁾ *Journ. de Pharm. et des Sc. access.*, 15, 1829, p. 565.

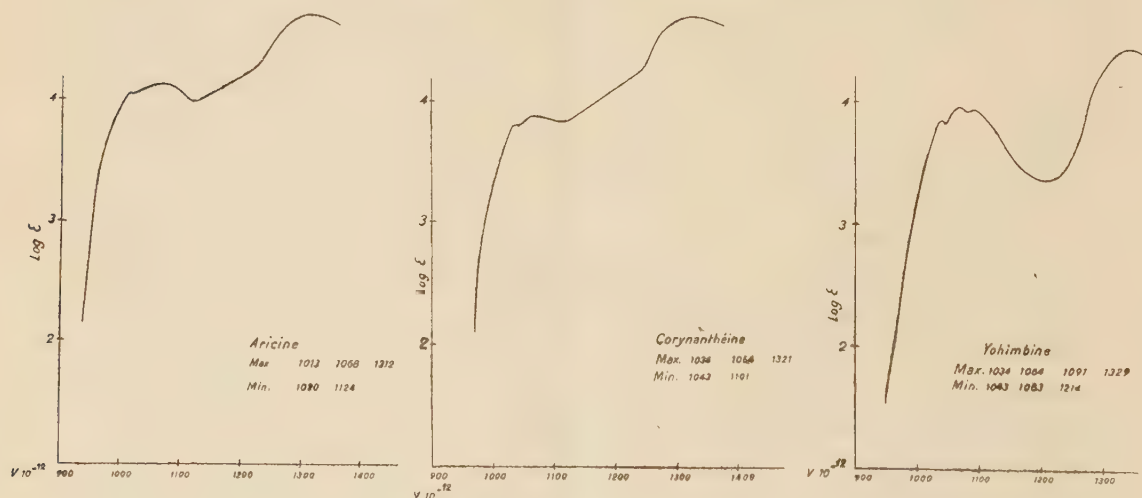
⁽³⁾ Les colorations sont rapportées aux types du *Répertoire chromatique* de C. Lacouture, Paris, 1890.

reste tout à fait incolore, même après un chauffage prolongé au bain-marie, mais l'addition d'une goutte du soluté de nitrite de sodium le fait passer aussitôt à un bleu qui s'intensifie progressivement et reste stable pendant au moins 24 heures.

Avec l'aricine dissoute dans une solution à 0,5 % de pipéronal dans le méthanol à 99,9 puis additionné d'acide chlorhydrique, la coloration qui reste faible même après un chauffage de 10 minutes, est d'un bleu violet passant, après addition d'une goutte du soluté de nitrite de sodium, à un bleu type magnifique qui, après s'être intensifié peu à peu, est encore tel après 24 heures.

Quand on distille l'aricine en présence de chaux sodée et de poudre de zinc, on obtient, sur la partie froide du tube, des gouttelettes jaunâtres qui, extraites par le méthanol, donnent les réactions colorées de l'indol et de ses dérivés non substitués en β , c'est-à-dire communiquent à froid une teinte intermédiaire entre le rouge et le rouge violet au copeau de sapin trempé dans l'acide chlorhydrique, une coloration intermédiaire entre le rouge et le rouge violet au réactif d'Ehrlich, enfin une couleur intermédiaire entre le rouge et le rouge orangé à l'acide chlorhydrique vanilliné.

Quant au spectre d'absorption dans l'ultraviolet de l'aricine en solution



éthanolique, la figure ci-dessus montre qu'il se rapproche beaucoup plus de celui de la corynanthéine, alcaloïde carbolinique diméthoxylé, que de la yohimbine, base carbolinique monométhoxylée.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur l'écologie du Rhizobium leguminosarum* (Bact. radicicola). Note de MM. **ALBERT DEMOLON** et **ANTOINE DUNEZ**, présentée par M. Auguste Chevalier.

La fixation symbiotique de l'azote gazeux par les légumineuses pose à l'agronome un problème dont on s'est insuffisamment préoccupé, celui du degré d'activité de la symbiose dans les conditions naturelles.

Le *B. radicicola* a généralement été extrait des nodosités; il importe de l'étudier dans le sol lui-même. En l'absence d'un milieu de culture suffisamment électif et de réactions spécifiques, les cultures ont souvent conduit à des résultats incertains. Wilson (1) a eu recours à la constatation du pouvoir inoculant d'une dilution de sol. Cette méthode permet de déceler la présence ou l'absence du germe dans la quantité de terre utilisée; mais elle ne fournit pas un tableau fidèle de la population telle qu'elle se présente dans le sol.

Mettant à profit la mobilité du *B. radicicola*, nous avons pu réduire considérablement le nombre des colonies obtenues à partir du sol lui-même. La terre à 15 % d'humidité, placée dans un petit cristalliseur, est recouverte d'une couche de sable siliceux fin stérile sur une épaisseur de 2^{cm}. Ce sable est imprégné d'une solution de phosphate monopotassique additionnée d'extrait de racines et amené à pH 6,0; l'humidité finale obtenue est d'environ 12 %, sans pénétration de la solution dans la terre. On laisse à l'étuve à 22° pendant 4 jours. A ce moment on prélève en surface une quantité déterminée de sable avec lequel on effectue les dilutions destinées à l'ensemencement de fioles de Roux de 1 litre renfermant le milieu de culture gélosé dont nous avons indiqué ailleurs la formule et qu'on ajuste à pH 6,0.

Les colonies de *B. radicicola* obtenues après 3 jours à 22° sont blanches, à bords nets; elles se distinguent facilement de celles des autres germes, mobiles, dont on peut constater la présence (*B. megatherium*, *B. subtilis*, *B. fluorescens liquefaciens*; *Radiobacter*; *Azotobacter agilis*). Un nouvel examen effectué après 8-10 jours fournit en outre d'utiles indications. Il est indispensable d'effectuer simultanément une culture en milieu liquide. Nous y avons joint les épreuves suivantes :

1° décoloration du bleu de méthylène à 1 pour 10⁶ (production de déshydrogénase);

2° résistance au bactériophage;

3° pouvoir inoculant (graines désinfectées placées en milieu sableux stérile additionné d'une solution nutritive sans azote);

4° pouvoir fixateur (azote dans 100 plantes à floraison).

(1) *Soil. Science*, 2, 1930, p. 289.

Ces divers caractères permettent de différencier au point de vue physiologique les souches isolées; ils nous ont conduit à constater leur diversité. Les plus actives sont celles qui décolorent rapidement le bleu de méthylène, et qui manifestent une lyso-résistance élevée. D'autres ne décolorent le bleu que très lentement et présentent des caractères de dégénérescence marquée: colonies glaireuses ayant tendance à couler, bactéroïdes granuleux par coloration au violet de gentiane, et disparition des cultures après quelques repiquages avec apparition de plages phagiques. De telles souches fournissent en général de petites nodosités avec pouvoir fixateur réduit: certaines même, dont la multiplication s'avère impossible, n'inoculent pas la plante. Déjà Thornton ⁽²⁾ a démontré l'existence de races *non effectives* donnant lieu à une formation abondante de petites nodosités réparties sur l'ensemble des radicelles. A cette catégorie appartiennent la majorité des individus qu'on rencontre dans les sols où s'observe la fatigue. Le tableau ci-après en fournit quelques exemples:

Distribution du B. radicola dans quelques sols.

Origine.	Lyso-résistance.	Temps (c) (heures).	Densité de la population.	Examen des frottis de nodosités.	Pouvoir fixateur.
Terre de limon					
1 ^{re} année (a).....	10 ⁻⁷	3	élevée	bactéroïdes sains	élevé
1 ^{re} » (b).....	10 ⁻⁵	8	»	»	moyen
2 ^e » »	10 ⁻⁴	14	moyenne	légèr. granuleux	faible
3 ^e » »	10 ⁻³	24	faible	fort. granuleux	très faible
Terre de Sologne.....	»	»	nulle	»	»
Limon vallée d'Auge...	»	»	nulle	»	»

(a) luzerne avec inoculation; (b) luzerne sans inoculation; (c) décoloration du bleu de méthylène.

En résumé, la population des sols manifeste une grande variabilité non seulement quant à la densité de *B. radicola*, mais aussi et surtout en ce qui concerne les propriétés physiologiques des individus à l'intérieur d'un même groupe. Cette hétérogénéité, déjà signalée par Walker et Brown ⁽³⁾ dans l'épreuve de fermentation des glucides, a été caractérisée par nous dans ses rapports avec l'activité fixatrice de l'azote; elle est le résultat d'une tendance marquée à la dégénérescence.

Nos constatations apportent de nouveaux arguments à l'appui de la thèse que nous avons soutenue sur la relation entre la fatigue des sols cultivés en légumineuses et la symbiose bactérienne.

Enfin les faits mis en évidence expliquent que, dans certaines expériences, l'arrière-effet dû à l'enrichissement du milieu en azote par la culture des légumineuses n'ait pas été constaté. Il est évident que ce résultat implique

⁽²⁾ *Third Intern. Cong. Soil. Sc.*, Oxford, 2, 1935, p. 81; *Proc. Roy. Soc. London*, 129, 1940, p. 208.

⁽³⁾ *Soil. Sc.*, 29, 1930, p. 219.

un fonctionnement actif de la symbiose, ce qui souvent n'est pas réalisé en pratique; d'où l'utilité de l'inoculation des semences au moyen de souches de haute efficacité présentant les caractères indiqués ci-dessus.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Nouvelle extension de la spartine de Townsend dans la baie du Mont-Saint-Michel*. Note de M. JEAN JACQUET, présentée par M. Auguste Chevalier.

Dans une Communication ⁽¹⁾ qui synthétisait la progression rapide du *Spartina Townsendi* le long de la côte occidentale du Cotentin, j'ai dégagé le rôle du courant littoral de flot dans sa dispersion du Sud au Nord, à partir de la grande spartinaie qui s'étend du Bec d'Andaine au Grouin du Sud. Depuis cette date de nouvelles implantations se sont produites, intéressant la partie Sud de la Baie, et témoignant pour la plupart encore d'un apport maritime.

Dans la Sée la graminée, déjà reconnue en 1943 ⁽¹⁾, s'est multipliée activement, remontant la rive jusqu'au niveau de Vains, à 3^{km} d'Avranches, si bien que des pousses nombreuses et toutes issues de graines, pour les plus récentes, s'élèvent en cette région. Dans la partie Est de l'anse de Gisort, la spartine a colonisé divers îlots isolés du schorre, en s'introduisant par les marigots. Sur la *haute slikke* qui unit l'un d'eux au rivage, les touffes, espacées autrefois, ont considérablement proliféré et grossi au point de se toucher presque actuellement. Elles ont, en outre, permis l'installation ultérieure d'autres halophytes : *Atropis maritima*, *Suaeda maritima* et quelques *Salicornia herbacea*. Tout ce secteur, en voie d'exhaussement, a pu, grâce à cette végétation serrée, résister aux courants de la dernière grande marée de vive eau, qui ont creusé la région voisine dénudée, créant une dénivellation de 1^m,5 à 2^m, et conférant à la partie colonisée, extrêmement molle naguère, l'aspect d'un schorre à peu près définitivement fixé, à tange déjà consolidée et où la dessiccation provoque des crevasses assemblées en polygones.

Le long de la côte Ouest de la Sélune, la spartine s'est fixée en avant de chacun des schorres abrités qui se succèdent sur cette côte, dessinant des lignes de végétation uniques ou parallèles. Certaines sont constituées uniquement par des plants partiellement desséchés mais encore vivants, arrachés avec leurs rhizomes, rejetés à la côte et qui prennent à nouveau pied au milieu d'une laisse de haute mer. Sur le schorre lui-même la situation est peu changée; si ce n'est l'envahissement total de la plupart des marigots dont le *Spartina* forme la seule végétation. A la pointe de Roche Torin quelques pieds se sont établis sur les phyllades abrasées qui prolongent ce promontoire au niveau de la tanguaie et, en amont du pont-écluse, dans le petit ruisseau qui aboutit en ce point.

(1) J. JACQUET, *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 207-209.

Mais la station la plus importante, surtout pour ses conséquences lointaines, est située plus à l'Ouest, entre la dernière partie (1^{km} environ) de la digue submersible inachevée, la limite avancée des herbus et le Mont-Saint-Michel. Il s'agit là d'une grande surface de tange, plus ou moins recouverte de sable éolien et actuellement parsemée d'une multitude de petits pieds de *Spartina* dus à des germinations. Des touffes plus importantes, mais broutées par les moutons jusqu'à la base, indiquent une installation plus ancienne (1944). Le pré-salé lui-même est très peu infiltré : à peine quelques individus près de sa bordure.

Mais la graminée se propage avec la même fréquence soutenue jusqu'au Mont où l'on peut distinguer des touffes particulièrement prospères, sur les talus de chaque côté de la digue, dans le ruisseau qui suit le côté droit, aux pieds des murailles et de la tour de l'Arcade; 1 à 2 touffes de *S. Townsendi* avaient bien été déjà signalées : dès 1930 ⁽²⁾ [elles y étaient restées stationnaires, avaient même régressé ⁽³⁾, puis disparu ⁽⁴⁾] et à nouveau en 1935-1937 ⁽⁴⁾. Mais aucune ne s'est maintenue : en 1943, il m'a été impossible de trouver trace de la plante ni au Mont ni sur toute l'étendue qui rejoint la Roche-Torin. Il s'agit donc actuellement de l'invasion de beaucoup la plus considérable qui ait jamais été observée en cette région et, malgré le retard qui sera provoqué par le pacage des moutons, il est probable qu'une spartinaie d'au moins 500^{ha} réunira bientôt le Mont à la digue de Roche-Torin. Tout en changeant l'aspect du paysage, la graminée aidera puissamment, comme partout ailleurs, à l'élévation du sol. D'abord, par une série d'actions directes : aux immersions, la plante se recouvrant d'un véritable enduit de tange qui retombe plus tard sur le sol; le lacis formé par les chaumes et les rejets très resserrés de chaque touffe, ainsi que les débris tombés, bloquent la tange en suspension ou en train de se décanter, si bien que, dans les stations où les touffes ne sont pas trop proches, on peut voir une série d'éperons triangulaires, à base butée contre chaque touffe, s'allonger progressivement jusqu'à 1^m, 1^m,5; de même, le sable charrié par le vent vient former des dépôts similaires, tous allongés dans le même sens. Il faut enfin tenir compte de l'action indirecte produite par les racines fixantes de *S. Townsendi* qui s'enfoncent très profondément, par les rhizomes s'irradiant en tous sens, par les multiples racines absorbantes superficielles, qui apportent tous à la tange, matériau déjà rigide par lui-même, un réseau interne de cohésion qui lui permet de mieux résister à l'érosion.

(2) R. POTIER DE LA VARDE, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, 8^e série, 6, 1933, p. 71.

(3) P. FRÉMY, *Not. Mém. Doc. Soc. Arch. et Hist. Nat. Manche*, 49, 1936, pp. 241-242.

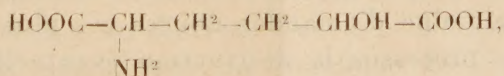
(4) R. MESLIN, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, 9^e série, 2, 1941, pp. 153-156.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'existence d'un acide aminohydroxyadipique dans les vibrions cholériques.* Note ⁽¹⁾ de M^{me} JUDITH BLASS et M. MICHEL MACHEBŒUF, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons montré ⁽²⁾ l'existence, dans les vibrions cholériques, d'un acide aminoadipique qui se rencontrait dans l'extrait alcoolométhylque lorsque les vibrions étaient soumis à l'épuisement fractionné par la méthode de Machebœuf, Dieryck et Stoop ⁽³⁾.

L'extrait acétonique est également très riche en aminoacides. Cet extrait, desséché, est épuisé par l'éther et le benzène pour enlever des lipides. On reprend le résidu par de l'eau en éliminant par filtration quelques substances insolubles. La solution est évaporée, son résidu est repris par très peu d'eau. On ajoute de l'alcool absolu jusqu'à ce que le titre alcoolique dépasse 90°, puis on ajoute un large excès d'éther. Il apparaît un abondant précipité qui contient la substance qui nous intéresse, tandis que le liquide alcooléthéré conserve d'autres substances. On purifie une deuxième fois le précipité par les mêmes opérations, puis on le dissout dans de l'eau. La solution est additionnée d'acide phosphotungstique, qui précipite le tiers seulement de l'azote. La solution, débarrassée du précipité, est traitée par la baryte pour enlever l'acide phosphotungstique, puis on élimine le léger excès de baryte par CO² dans des conditions convenables.

La solution, filtrée, évaporée, laisse un résidu microcristallin qui, après purification, conduit par analyse élémentaire à la formule brute C⁶H¹⁰O⁵NNa. L'azote est à l'état d'amine primaire. La substance donne toutes les réactions générales des aminoacides. La solution aqueuse donne un précipité par l'acétate de mercure et le nitrate d'argent, mais ne précipite pas par l'iode-ioduré, ni par l'acide picrique, ni par le sulfate de mercure en milieu acide, ni par l'acétate de plomb (ce dernier réactif différencie la présente substance de l'acide aminoadipique étudié dans la précédente Note). On note facilement la présence d'une fonction acide libre et d'une autre saturée par le sodium. Ceci rend compte de la présence de quatre oxygènes dans la formule, mais il y en a cinq. Ce cinquième oxygène appartient à une fonction alcool, comme nous l'a démontré un essai d'acétylation qui fixa un radical acétyle par molécule. La formule doit être du type



(1) Séance du 6 août 1945.

(2) *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 189.

(3) *Annales de l'Institut Pasteur*, **54**, 1935, pp. 71 à 86.

dans laquelle, faute de quantités suffisantes de matière première (difficultés actuelles de culture de vibrions en grandes masses), nous n'avons pas pu préciser les positions exactes de NH^2 et de CHOH . Mais notre travail suffit à démontrer l'existence d'un acide hydroxyaminoadipique. Or nous avons déjà montré l'existence dans les vibrions d'un acide aminoadipique. A titre d'indication notre rendement en acide hydroxyaminoadipique purifié fut de 1 % des vibrions secs. L'ensemble des monoaminodiacides en C^6 que nous avons pu isoler des vibrions (acide aminoadipique + acide hydroxyaminoadipique) représente donc 2,5 % de la matière sèche des vibrions.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'action synthétisante de l'émulsine des amandes douces in vitro et sur son activateur naturel.* Note (1) de MM. **NGUYEN-VAN THOAI**, **JEAN ROCHE** et M^{lle} **ÉLIANE DANZAS**, présentée par M. Maurice Javillier.

Bien que la réversibilité de nombreuses actions enzymatiques *in vitro* ne puisse être contestée, l'existence d'enzymes spécifiquement hydrolysants ou synthétisants est encore admise par divers auteurs, dont l'opinion repose sur l'inaptitude de certaines hydrolases purifiées à réaliser la synthèse des substrats qu'elles dédoublent. Or nous avons antérieurement établi que la phosphorylation enzymatique des alcools est accélérée par un activateur, peu efficace sur l'hydrolyse des esters phosphoriques et présent dans les tissus riches en phosphatases (rein, intestin, foie, graines diverses) (2). Il nous a paru probable que des effecteurs du même type catalysent d'autres biosynthèses et que leur absence ou leur présence dans les préparations détermine l'apparente spécificité d'enzymes réputé hydrolysants ou synthétisants.

L'émulsine des amandes douces méritait d'être étudiée à cet égard, car elle dédouble de nombreux β -glucosides beaucoup plus rapidement qu'elle ne leur donne naissance (Bourquelot, Hérissé, Bridel) (3). Nous avons pensé qu'il en est ainsi parce qu'un activateur naturel de la synthèse de ces corps est, comme celui des phosphatases, altéré au cours de l'autolyse que comporte en général la préparation de l'émulsine, et nous avons entrepris des recherches pour contrôler la validité de cette hypothèse.

Nous avons tout d'abord étudié la cinétique de la synthèse du β -méthylglucoside par diverses préparations d'émulsine, obtenues dans des conditions où l'autolyse de la pulpe d'amandes douces est plus ou moins grande, afin de relier à ce processus la destruction éventuelle d'un activateur.

(1) Séance du 6 août 1945.

(2) *Bull. Soc. Chim. biol. (Trav.)*, 26, 1944 p. 1138.

(3) E. BOURQUELOT, *Journ. Pharm. et Chim.*, 10, 1914, p. 361.

Nous avons ensuite cherché à séparer celui-ci par dialyse, puis par fractionnement des produits de cette opération.

Tous les enzymes employés dans nos expériences, très actifs sur l'hydrolyse du salicoside dans les conditions standardisées par Helferich, ont été obtenus par précipitation acétonique (60 % d'acétone) à -5° d'extraits aqueux de pulpe d'amandes douces mondées (macération de 10^g d'amandes broyées dans 30^g d'eau pendant 1 à 48 heures à 20° , suivie ou non d'une dialyse de 4 jours à 37°). Les produits diffusibles séparés par dialyse de ces extraits ont été concentrés sous vide à 40° , et l'on a étudié leur action sur la synthèse du β -méthylglucoside en les ajoutant aux préparations enzymatiques dialysées. Dans tous les cas l'émulsine desséchée à l'air, provenant de 10^g d'amandes, a été dissoute dans 30^{cm}³ d'alcool méthylique au quart (méthanol 10^{cm}³, eau q. s. p. 40^{cm}³) renfermant 10^g de glucose, et le mélange, ajusté à pH 5,2-5,8 (tampons acétoacétiques ou aux phosphates), a été porté à 37° . La formation de β -méthylglucoside dans le milieu a été suivie par le dosage du glucose présent à des temps successifs (méthode de G. Bertrand).

Voici quelques exemples des données obtenues au cours de nos expériences.

Synthèse du β -méthylglucoside par des préparations d'émulsine d'amandes douces inégalement purifiées et mise en évidence d'un activateur naturel dialysable.

Temps de synthèse (heures).	% de glucose donnant naissance à du β -méthylglucoside en présence d'émulsine préparée par			
	(A) Extraction d'une heure à 20° non dialysé.	(B) Extraction de 48 heures à 20° , non dialysé.	(C) Traitement (A), 4 jours de dialyse à 37° .	(D) Traitement (C) et addition de dialysat.
24.....	18,4	2,1	0	12,1
48.....	20,9	13,6	0	15,8
72.....	20,9	17,8	—	18,0
120.....	21,5	18,9	2,5	—

L'ensemble de nos résultats montre que les extraits aqueux d'amandes douces renferment un activateur naturel de la synthèse enzymatique du β -méthylglucoside. Cet effecteur, diffusible, est en partie détruit par l'autolyse, car l'équilibre du système est beaucoup plus rapidement atteint en présence de préparations provenant de tissus n'ayant subi qu'une protéolyse minime (produit A). Son élimination par dialyse réduit fortement l'activité synthétisante de l'émulsine et respecte le pouvoir hydrolytique élevé de celle-ci vis-à-vis du salicoside (*); d'autre part l'aptitude de l'enzyme à donner naissance au β -méthylglucoside est restaurée par l'addition du dialysat d'extraits d'amandes non autolysées.

L'activateur est détruit par un chauffage de 15 minutes à 100° . Il

(*) Dans les exemples cités au tableau le produit (C) est plus actif sur l'hydrolyse du salicoside que le produit (A), bien que le pouvoir synthétisant du premier soit beaucoup plus faible que celui du second.

a été obtenu sous une forme purifiée par précipitation alcoolique des dialysats d'extraits d'amandes, préalablement traités par l'acétate neutre de plomb. Contrairement à l'effecteur naturel dialysable des phosphatases, précipitable à l'état de combinaison saturnine, il ne peut pas être remplacé par l'alanine ⁽⁵⁾; aussi l'activateur de ces enzymes et celui de l'émulsine ne doivent-ils pas être considérés comme identiques.

Conclusions. — Les préparations non purifiées d'émulsine d'amandes douces renferment un effecteur, en l'absence duquel l'enzyme présente un pouvoir hydrolytique élevé et une activité synthétisante minime. Cette dernière augmente considérablement par addition de l'activateur qu'il a été possible de séparer.

Ces faits et d'autres analogues, que nous avons antérieurement établis sur les phosphoestérases et sur les pyrophosphatases, montrent d'autre part que la présence d'activateurs relativement spécifiques de la synthèse joue un rôle très important dans la réversibilité des actions enzymatiques *in vitro*.

La séance est levée à 15^h45^m.

A. Lx.

(⁵) Nous avons en outre observé que les sulfocyanures alcalins, activateurs de l'hydrolyse du salicoside par l'émulsine, ne sont pas des effecteurs de la synthèse du β -méthylglucoside par le même enzyme.

